



SKRIPSI - SK141501

PENGARUH RASIO SILIKA ALUMINA PADA KRISTALISASI ZSM-5 DARI KAOLIN BANGKA DAN ABU SEKAM PADI

ZAHRATU JAHIDAH PERADA DONI
NRP 1411 100 101

Pembimbing
Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.

JURUSAN KIMIA
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya
2015



SCRIPT - SK141501

EFFECT OF Si/Al RATIO ON CRYSTALLIZATION OF ZSM-5 FROM KAOLIN BANGKA AND RICE HUSK ASH

ZAHRATU JAHIDAH PERADA DONI
NRP 1411 100 101

Supervisor
Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
Faculty of Mathematics and Natural Sciences
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya
2015

LEMBAR PENGESAHAN

PENGARUH RASIO SILIKA ALUMINA PADA KRISTALISASI ZSM-5 DARI KAOLIN BANGKA DAN ABU SEKAM PADI

SKRIPSI

Disusun Oleh :

ZAHRATU JAHIDAH PERADA DONI
NRP. 1411 100 101

Surabaya, 15 Juni 2015

Menyetujui,
Dosen Pembimbing



Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc
NIP. 19710616 199703 1 002

Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia



Hamzah Fansuri, Ph.D.
NIP. 19691017 199412 1 001

**PENGARUH RASIO SILIKA ALUMINA PADA
KRISTALISASI ZSM-5 DARI KAOLIN BANGKA DAN
ABU SEKAM PADI**

Nama : Zahratu Jahidah Perada Doni
NRP : 1411100101
Jurusan : Kimia FMIPA-ITS
Dosen Pembimbing : Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.

Abstrak

Sintesis ZSM-5 dari kaolin Bangka dan abu sekam padi telah dilakukan dengan metode hidrotermal. Pada penelitian ini dilakukan variasi komposisi molar SiO_2 untuk mengetahui pengaruh dari rasio Si/Al terhadap sintesis ZSM-5 pada variasi waktu hidrotermal 3, 6, 9, 12, 24, dan 48 jam. Sintesis ini dilakukan dengan komposisi molar $10\text{Na}_2\text{O} : \text{XSiO}_2 : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : 2000\text{H}_2\text{O} : 20\text{TPAOH}$, dimana $\text{X}=50, 75, \text{ dan } 100$. Hasil menunjukkan bahwa rasio Si/Al mempengaruhi kristalinitas ZSM-5 dan pembentukan fasa analsim sebagai pengotor. Kristalinitas ZSM-5 optimum sebesar 49,5% didapatkan dari rasio Si/Al = 37,5. Intensitas fasa analsim minimum didapatkan dari sampel dengan rasio Si/Al = 50.

Kata Kunci: Kaolin Bangka, abu sekam padi, sintesis ZSM-5, TPAOH, rasio Si/Al.

EFFECT OF Si/Al RATIO ON CRYSTALLIZATION OF ZSM-5 FROM KAOLIN BANGKA AND RICE HUSK ASH

Name : Zahratu Jahidah Perada Doni
NRP : 1411100101
Department : Kimia FMIPA-ITS
Supervisor : Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.

Abstract

The synthesis of ZSM-5 from kaolin Bangka and rice husk ash had been carried out by hydrothermal method. In this research, the variation molar composition of SiO_2 was used to determine the effect of Si/Al ratio on the synthesis of ZSM-5 with variations of hydrothermal time 3, 6, 9, 12, 24, and 48 hours. ZSM-5 synthesized with molar composition $10\text{Na}_2\text{O} : \text{XSiO}_2 : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : 2000\text{H}_2\text{O} : 20\text{TPAOH}$, where $\text{X} = 50, 75, \text{ and } 100$. The results showed that ratio of Si/Al affected the crystallinity of ZSM-5 and the formation of analcime phase as an impurity. Samples that had the highest ZSM-5 crystallinity of 49,5% was obtained from the Si/Al ratio = 37,5. The lowest intensity of analcime was obtained from the sample with a Si/Al ratio = 50.

Keywords: Kaolin Bangka, rice husk ash, ZSM-5 synthesis, TPAOH, Si/Al ratio.

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadiran Allah SWT karena atas rahmat, taufik dan hidayah-Nya sehingga tugas akhir yang berjudul **“PENGARUH RASIO SILIKA ALUMINA PADA KRISTALISASI ZSM-5 DARI KAOLIN BANGKA DAN ABU SEKAM PADI”** dapat diselesaikan dengan baik.

Tulisan ini tidak dapat terwujud tanpa bantuan dan dukungan dari semua pihak, untuk ini penulis sangat berterima kasih kepada:

1. Bapak Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc., selaku Dosen Pembimbing yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama penyusunan naskah ini.
2. Bapak Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D. selaku ketua jurusan atas fasilitas yang telah diberikan.
3. Almarhumah Ibu Sukei selaku dosen wali yang telah memberikan pengarahan dan dukungan selama hidupnya.
4. Bapak Lukman Atmaja, Ph.D, selaku kepala laboratorium Kimia Material dan Energi yang telah memberikan fasilitas selama pengerjaan tugas akhir ini.
5. Keluarga tercinta dan sahabat-sahabat tersayang yang telah memotivasi, mendoakan, membantu dan menghibur selama pengerjaan tugas akhir ini.
6. CHEM11TS dan rekan-rekan di Laboratorium KME yang telah memberikan semangat, bantuan, dan doa.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa naskah ini tidak lepas dari kekurangan. Oleh karena itu penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun untuk dapat meningkatkan kualitas tulisan ini. Semoga tugas akhir ini memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Surabaya, Mei 2015

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
ABSTRAK.....	v
KATA PENGANTAR.....	vii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xi
DAFTAR TABEL.....	xiii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiv

BAB I PENDAHULUAN

1.1	Latar Belakang.....	1
1.2	Perumusan masalah.....	3
1.3	Batasan Penelitian.....	4
1.4	Tujuan Penelitian.....	4
1.5	Manfaat Penelitian.....	4

BAB II TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI

2.1	Kaolin.....	5
2.2	Abu Sekam Padi.....	8
2.3	Zeolit.....	10
2.3.1	Tinjauan Umum tentang Zeolit.....	10
2.3.2	Klasifikasi Zeolit berdasarkan Proses Pembentukannya.....	14
2.3.3	Klasifikasi Zeolit berdasarkan Rasio Si/Al.....	14
2.4	ZSM-5.....	16
2.4.1	Pengaruh Rasio Molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pada Sintesis ZSM-5.....	18
2.4.2	Pengaruh Waktu Hidrotermal pada Sintesis ZSM-5....	20
2.5	Karakterisasi ZSM-5.....	21
2.5.1	Difraksi Sinar-X (XRD).....	21
2.5.2	Spektroskopi Inframerah (FTIR).....	23

BAB III METODOLOGI

3.1	Alat dan Bahan.....	27
3.1.1	Alat dan Instrumen.....	27
3.1.2	Bahan.....	27
3.2	Prosedur Kerja.....	27
3.2.1	Sintesis ZSM-5.....	27
3.3	Karakterisasi Padatan.....	29
3.3.1	Difraksi Sinar-X (XRD).....	29
3.3.2	Spektroskopi Inframerah (FTIR).....	29

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1	Sintesis ZSM-5.....	31
4.2	Karakterisasi ZSM-5.....	33
4.2.1	Difraksi Sinar-X (XRD).....	33
4.2.2	Spektroskopi Inframerah (FTIR).....	45

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1	Kesimpulan.....	55
5.2	Saran.....	55

DAFTAR PUSTAKA.....	57
----------------------------	-----------

LAMPIRAN.....	67
----------------------	-----------

BIODATA PENULIS.....	91
-----------------------------	-----------

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Data komposisi kimia dalam kaolin MINA (Brazil) (Gougazeh & Buhl, 2013).....	7
Tabel 2.2	Kandungan silika dalam abu sekam padi.....	9
Tabel 2.3	Sifat Fisik Abu Sekam Padi (Bouzoubaa dan Fournier, 2001).....	10
Tabel 2.4	Klasifikasi zeolit berdasarkan rasio Si/Al (Auerbach dkk., 2003).....	15
Tabel 2.5	Pengaruh rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dan waktu kristalisasi terhadap fasa ZSM-5 (Bahriyah, 2014).....	20
Tabel 2.6	Kristalinitas sampel ZSM-5 dalam waktu hidrotermal yang berbeda (Shukla & Pandya, 1989).....	21
Tabel 3.1	Komposisi molar reaktan.....	29
Tabel 4.1	Fasa kristalin pada waktu kristalisasi dan rasio Si/Al yang berbeda.....	44
Tabel 4.2	Kristalinitas (%) ZSM-5 yang terbentuk.....	44
Tabel 4.3	Bilangan gelombang (cm^{-1}) karakteristik fasa kristalin.....	45
Tabel 4.4	Bilangan gelombang (cm^{-1}) spektra inframerah sampel hasil sintesis dengan variasi rasio Si/Al dan waktu hidrotermal.....	53

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Serbuk Kaolin.....	5
Gambar 2.2	Struktur Kaolin.....	6
Gambar 2.3	Morfologi abu sekam padi setelah kalsinasi suhu 700°C/6 jam (Naskar dkk., 2012).....	8
Gambar 2.4	Perbandingan ukuran pori dari struktur kerangka yang berbeda.....	11
Gambar 2.5	Unit bangunan dasar zeolit, tetrahedron (Auerbach dkk., 2003).....	12
Gambar 2.6	Unit Bangun Sekunder dalam struktur zeolit (a) cincin, (b) D4Rs – D6Rs –pentasil, (c) cancrinit – sodalit – paulingit – α -cage (Cejka dkk., 2010).....	13
Gambar 2.7	Skema pembentukan empat kerangka zeolit yang berbeda, SOD, LTA, FAU, dan EMT, melalui penggabungan unit bangun tersier, <i>sodalite cage</i> (Auerbach dkk., 2003).....	13
Gambar 2.8	(a) Cincin pentasil 5-5. (b) <i>Back bone</i> pentasil. (Shukla & Pandya, 1989).....	17
Gambar 2.9	(a) Struktur kerangka ZSM-5. (b) Sistem pori dalam kerangka ZSM-5. (Auerbach dkk., 2003).....	17
Gambar 2.10	Produksi MTBE dalam tiap suhu reaksi dan tiap rasio molar Si/Al sampel ZSM-5 (Ali dkk., 2003).....	19
Gambar 2.11	Skema Kerja Difraksi Sinar-X (Skoog,1980).....	22
Gambar 2.12	Pola difraktogram ZSM-5 (Treacy dan Higgins, 2001).....	23
Gambar 2.13	Spektra FTIR ZSM-5 (Khatamian & Irani, 2009).....	25
Gambar 4.1	Pola XRD kaolin Bangka.....	34
Gambar 4.2	Pola XRD abu sekam padi.....	34

Gambar 4.3	Pola XRD sampel rasio Si/Al = 25 dengan waktu hidrotermal (a) 3, (b) 6, (c) 9, (d) 12, (e) 24, dan (f) 48 jam.....	36
Gambar 4.4	Pola XRD sampel rasio Si/Al = 37,5 dengan waktu hidrotermal (a) 3, (b) 6, (c) 9, (d) 12, (e) 24, dan (f) 48 jam.....	38
Gambar 4.5	Pola XRD sampel rasio Si/Al = 50 dengan waktu hidrotermal (a) 3, (b) 6, (c) 9, (d) 12, (e) 24, dan (f) 48 jam.....	39
Gambar 4.6	Grafik hubungan antara intensitas fasa ZSM-5 dengan waktu hidrotermal pada masing-masing rasio Si/Al.....	41
Gambar 4.7	Grafik hubungan antara intensitas fasa kaolinit dengan waktu hidrotermal pada masing-masing rasio Si/Al.....	42
Gambar 4.8	Grafik hubungan antara intensitas fasa kristobalit dengan waktu hidrotermal pada masing-masing rasio Si/Al.....	42
Gambar 4.9	Grafik hubungan antara intensitas fasa analsim dengan waktu hidrotermal pada masing-masing rasio Si/Al.....	43
Gambar 4.10	Spektra FTIR dari sampel ZSM-5 dengan rasio Si/Al = 25 pada waktu hidrotermal (a) 3, (b) 6, (c) 9, (d) 12, (e) 24, dan (f) 48 jam.....	48
Gambar 4.11	Spektra FTIR dari sampel ZSM-5 dengan rasio Si/Al = 37,5 pada waktu hidrotermal (a) 3, (b) 6, (c) 9, (d) 12, (e) 24, dan (f) 48 jam.....	49
Gambar 4.12	Spektra FTIR dari sampel ZSM-5 dengan rasio Si/Al = 50 pada waktu hidrotermal (a) 3, (b) 6, (c) 9, (d) 12, (e) 24, dan (f) 48 jam.....	51

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1.	Skema Kerja.....	67
Lampiran 2.	Perhitungan Komposisi Molar Larutan pada Sintesis ZSM-5.....	69
Lampiran 3.	Data Karakterisasi	72

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Zeolit adalah mineral aluminosilikat yang mempunyai struktur tiga dimensi tetrahedral alumina dan silika (Kovo dkk., 2009). Kerangka zeolit tersusun atas unit tetrahedral $[\text{SiO}_4]^{4-}$ dan $[\text{AlO}_4]^{5-}$ yang masing masing atom Si dan Al terhubung dengan atom oksigen yang digabungkan secara tiga dimensi, ditunjukkan sebagai TO_4 , T = Si atau Al (Smart, 1993). Secara tradisional zeolit disintesis dari natrium silikat dan aluminat (Barrer, 1982).

Bahan-bahan kaya aluminosilikat juga dapat digunakan dalam sintesis zeolit seperti kaolin, abu sekam padi, ataupun abu layang (Chareonpanich dkk., 2004; Vempati dkk., 2006; Wang dkk., 2007). Kaolinit juga merupakan mineral dengan jumlah melimpah di bumi dan mempunyai rasio Si/Al yang mirip dengan beberapa zeolit serta dapat dikonversi menjadi zeolit melalui metode hidrotermal (Kovo dkk., 2009). Zeolit A murni yang efektif sebagai penukar ion telah berhasil disintesis oleh Holmes dkk. (2012) dengan material awal berupa kaolin tanpa adanya preparasi sedangkan Kovo dkk. (2009) juga berhasil melakukan sintesis ZSM-5 dengan mengubah kaolin menjadi metakaolin melalui kalsinasi pada suhu tinggi dan diperoleh produk berupa campuran ZSM-5, kuarsa, mika, dan mordenit.

Beberapa zeolit dengan rasio Si/Al yang tinggi seperti mordenite, ZSM-5, dan Y telah disintesis menggunakan kaolin dan sumber silika tambahan sebagai material awal (Qiang dkk., 2010). Perbedaan sumber silika akan menghasilkan ZSM-5 yang berbeda. Kebanyakan sumber silika yang digunakan adalah silika komersial dalam bentuk silika gel, koloid, sol, padatan maupun turunan senyawa organik seperti tetraortosilikat (Cundy dkk., 1995; Vempati dkk., 2006; Fouad dkk., 2006; Armaroli dkk., 2006). Sintesis zeolit menggunakan sumber silika tambahan berupa abu sekam padi telah dilakukan oleh beberapa peneliti. Abu sekam padi merupakan limbah pertanian yang sangat

melimpah dengan komposisi terbesar adalah abu silika. SiO_2 yang terkandung dalam abu sekam padi bervariasi antara 85% hingga 98% (Naskar dkk., 2012). Semakin tinggi kandungan silika maka kandungan pengotor pada abu sekam padi juga semakin sedikit (Lanning, 1963 dan Krishnarao dkk., 2001). Seperti sintesis ZSM-5 yang telah dilakukan Vempati (2002), penggunaan abu sekam padi sebagai sumber silika dapat menurunkan biaya produksi. Abu sekam padi yang digunakan mengandung karbon 0-10% dari berat total dan SiO_2 sebanyak 90% lebih dari berat total abu sekam padi.

ZSM-5 merupakan zeolit dengan struktur kerangka MFI (Petushkov dkk., 2011). Struktur ini terbentuk karena adanya templat sebagai agen pengarah struktur. Salah satu templat yang dapat digunakan dalam sintesis ZSM-5 adalah TPAOH. Berdasarkan hasil penelitian Fouad (2006), sintesis ZSM-5 menggunakan templat TPAOH menghasilkan kristalinitas paling tinggi dibandingkan sintesis ZSM-5 menggunakan templat TMAOH, TBAOH, dan TEAOH. Konsentrasi templat dapat mempengaruhi produk yang terbentuk. Jika rasio TPA/Si terlalu rendah maka dapat menyebabkan terbentuknya kristal kubus berukuran besar. Selain itu jika rasio TPA/Si terlalu tinggi produk yang dihasilkan mempunyai permukaan kasar yang tidak teratur dan kristalinitasnya rendah (Karimi dkk., 2012).

Kristalinitas ZSM-5 dipengaruhi oleh beberapa faktor, antara lain waktu hidrotermal (Serrano dkk., 2011) dan perbandingan Si/Al (Goncalves dkk., 2008). Bahriyah (2014) telah melaporkan bahwa pada sampel ZSM-5 yang diperoleh dari waktu hidrotermal 24 jam dapat terbentuk fasa amorf, gismondin, dan ZSM-5, namun fasa amorf dan gismondin larut sempurna ketika waktu hidrotermal dinaikkan menjadi 48 jam dan sampel tersebut hanya mengandung fasa ZSM-5. Shirazi dkk. (2008) telah melakukan penelitian terhadap pengaruh rasio Si/Al dalam pembentukan zeolit ZSM-5 dari sodium silikat, aluminium sulfat, dan TPABr. Dalam penelitian tersebut menyatakan bahwa rasio Si/Al, keasaman, dan ukuran kristal dari ZSM-5 sangat penting

dalam aplikasi katalis di industri. Jacobs dan Marten (1987), dalam sintesis ZSM-5 tanpa templat, menyatakan bahwa rasio Si/Al merupakan faktor yang sangat berperan pada laju kristalisasi ZSM-5. Rasio Si/Al juga dapat mempengaruhi ukuran kristal, dimana semakin besar rasio Si/Al maka ukuran kristal menjadi semakin kecil (Khatamian dan Irani, 2009). Dalam penelitiannya, Ali dkk. (2003) juga menyatakan bahwa meningkatnya rasio Si/Al dapat menyebabkan terjadinya pergeseran serapan bilangan gelombang ke angka yang lebih tinggi pada spektra FTIR. Menurut Putro dan Prasetyoko (2007), rasio Si/Al berperan penting dalam sintesis ZSM-5, dimana sintesis ZSM-5 terbaik diperoleh dari rasio Si/Al sebesar 50. Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan sintesis ZSM-5 berbahan dasar kaolin Bangka dan abu sekam padi dengan penambahan template organik TPAOH yang digunakan untuk memfasilitasi pembentukan *framework* zeolit. Sintesis dilakukan pada variasi molar SiO_2 100, 75, dan 50, dimana masing-masing komposisi dilakukan variasi waktu hidrotermal (3, 6, 9, 12, 24, dan 48 jam) untuk mempelajari laju kristalisasi.

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan beberapa penelitian yang telah dilaporkan, sintesis ZSM-5 membutuhkan biaya yang mahal karena bahan baku yang digunakan adalah bahan-bahan murni. Oleh karena itu, pada penelitian ini digunakan bahan dengan biaya produksi yang lebih rendah, yaitu bahan baku alam yang terdiri dari kaolin Bangka dan abu sekam padi. Tetapi, komposisi silika dan alumina dalam bahan alam tidak pasti, tergantung dari tempat dimana bahan tersebut diperoleh, sedangkan sintesis ZSM-5 sangat dipengaruhi oleh rasio Si/Al dari bahan baku. Oleh karena itu, perlu dilakukan optimasi rasio Si/Al dari kaolin Bangka dan abu sekam padi dalam sintesis ZSM-5. Pada penelitian ini dilakukan variasi terhadap komposisi molar SiO_2 dari kedua bahan baku alam tersebut. Selain itu laju kristalisasi juga

dipengaruhi oleh waktu hidrotermal, sehingga dalam penelitian ini dilakukan pula pengamatan terhadap waktu hidrotermal.

1.3 Batasan Penelitian

Batasan dalam penelitian ini adalah:

1. Sintesis ZSM-5 menggunakan kaolin Bangka, abu sekam padi, NaOH, akuademineralta, dan templat TPAOH.
2. Sintesis ZSM-5 dengan komposisi $10\text{Na}_2\text{O} : \text{XSiO}_2 : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : 1800\text{H}_2\text{O} : 20\text{TPAOH}$. Variasi komposisi molar $\text{SiO}_2 = 50, 75, \text{ dan } 100$.
3. Variasi waktu kristalisasi dalam sintesis ZSM-5 secara langsung adalah 3, 6, 9, 12, 24, dan 48 jam.
4. Karakterisasi menggunakan difraksi sinar-X (XRD) dan spektroskopi inframerah (FTIR).

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh rasio Si/Al pada kristalisasi ZSM-5 dari kaolin Bangka dan abu sekam padi.

1.5 Manfaat Penelitian

Sintesis ZSM-5 dari kaolin Bangka dan abu sekam padi ini diharapkan dapat memberikan manfaat dalam pemanfaatan abu sekam padi sebagai sumber silika. Selain itu diharapkan dengan variasi komposisi molar $\text{SiO}_2 = 50, 75, \text{ dan } 100$ dapat membentuk struktur kristal ZSM-5 yang sesuai.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

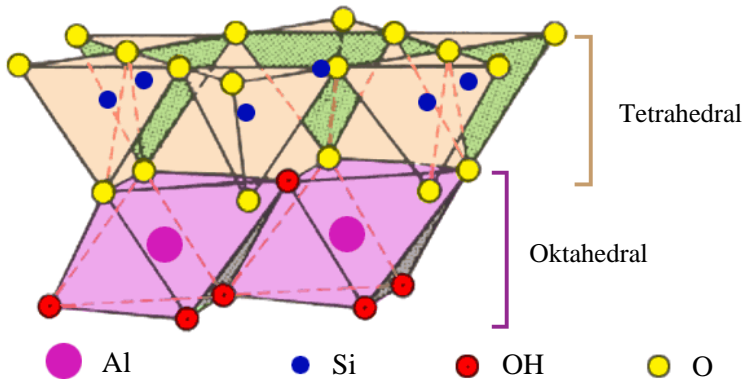
2.1 Kaolin

Kaolin adalah senyawa padat yang memiliki rumus molekul $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Padatan yang berbentuk serbuk ini tergolong jenis tanah liat primer yang terbentuk melalui proses pelapukan. Kaolin mengandung mineral kaolinit yang digunakan sebagai bahan utama pembuatan keramik putih sehingga bisa disebut juga lempung putih (Prasad dkk., 1991).



Gambar 2. 1 Serbuk Kaolin

Sifat fisik material kaolin yang berwarna putih, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.1, dapat mengindikasikan bahwa memiliki kandungan besi rendah. Sifat lainnya yaitu keplastisan rendah sehingga kekuatan keringnya lebih rendah pula, massa jenis $2,60\text{-}2,63 \text{ g/cm}^3$, titik lebur 1850°C , memiliki daya hantar panas dan listrik yang rendah, serta sangat tahan api. Kaolin banyak digunakan dalam bidang industri, baik sebagai bahan utama maupun bahan pendukung (Prasad dkk., 1991).



Gambar 2. 2 Struktur Kaolin

Kaolin tersusun atas lapisan silikat dan lapisan aluminat seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.2, dimana kedua lapisan ini berupa lembaran dengan susunan 1:1. Lapisan silikat berupa lembaran tetrahedral dari ikatan koordinasi antara kation Si^{4+} dengan anion O^{2-} . Lapisan aluminat berupa lembaran oktahedral yang tersusun dari ikatan koordinasi antara kation Al^{3+} dengan anion OH^- . Kedua lapisan dihubungkan oleh oksigen yang berasal dari lapisan tetrahedral sehingga membentuk satuan mineral kaolinit. Antar mineral kaolinit dihubungkan oleh ikatan hidrogen antara OH dari lapisan oktahedral dengan O yang berasal dari lapisan tetrahedral (Adamis & Williams, 2005).

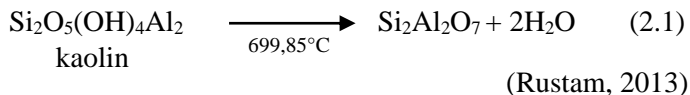
Kandungan alumina dan silika pada kaolin berpotensi sebagai bahan dasar dalam sintesis zeolit. Secara teoritis, kaolin mengandung komponen SiO_2 46,54%; Al_2O_3 39,50%; dan H_2O 13,96%. Kaolin mengandung sejumlah komponen lain seperti pada Tabel 2.1.

Tabel 2. 1 Data komposisi kimia dalam kaolin MINA (Brazil)
(Gougazeh & Buhl, 2013).

Komposisi Kimia	Prosentase Berat (%)
SiO ₂	54,45
Al ₂ O ₃	34,33
Fe ₂ O ₃	1,43
MnO	0,01
MgO	0,09
CaO	0,09
Na ₂ O	0,05
K ₂ O	0,21
P ₂ O ₅	0,04

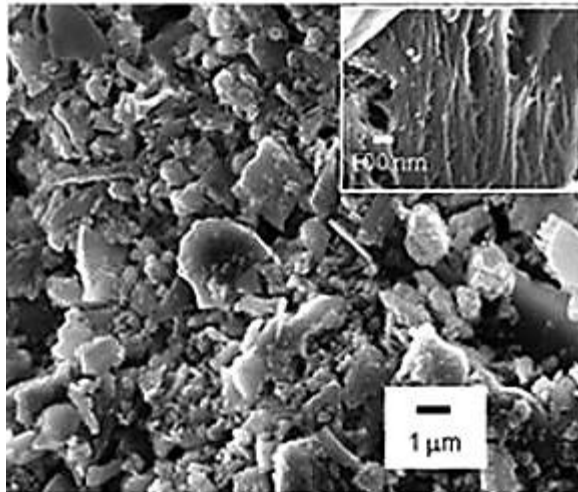
Reaktivitas kaolinit dapat ditingkatkan dengan mengubah sifat-sifatnya melalui perlakuan termal, mekanik atau kimia. Reaksi kimia sangat jarang digunakan karena sifat kaolin yang sangat *inert*. Perlakuan yang sering digunakan adalah kalsinasi diatas suhu 550°C yang dapat mengubah kaolin menjadi metakaolin dengan menghilangkan gugus OH atau dengan penataan ulang ion Si dan Al (Cristobal dkk., 2010).

Metakaolin telah banyak digunakan dalam sintesis zeolit. Konversi kaolin menjadi metakaolin secara dehidrasi termal seperti pada persamaan reaksi 2.1 akan menghasilkan fasa semikristalin dan sangat reaktif dibandingkan bahan awal. Konversi metakaolin menjadi zeolit melibatkan dua langkah: (1) pembentukan gel aluminosilikat dan (2) nukleasi kristal dan pertumbuhan (Akolekar dkk., 1997).



2.2 Abu Sekam Padi

Sekam padi merupakan salah satu limbah utama dari proses industri pengolahan beras. Analisis unsur sekam padi yang telah dilakukan Sharma dkk. (1984) menyatakan bahwa terdapat unsur selulosa, lignin, D-silosa, asam metil glukuronat, dan D-galaktosa. Selain itu, Naskar dkk. (2012) juga melaporkan hasil karakterisasi XRF abu sekam padi (wt%) yang menunjukkan komposisi SiO_2 (95,54%), Al_2O_3 (0,78%), K_2O (0,72%), P_2O_5 (1,45%), MgO (0,60%), CaO (0,29%), Fe_2O_3 (0,23%), Na_2O (0,10%), MnO (0,05%), TiO_2 (0,02%), dan SO_3 (0,22%). Berdasarkan hasil karakterisasi XRD, abu sekam padi mengandung material amorf dan fasa kuarsa, sedangkan hasil FESEM (Gambar 2.3) menunjukkan abu sekam padi mempunyai morfologi yang tidak beraturan, namun dalam pembesarnya menampilkan partikel yang berserat dengan susunan seperti garis yang sejajar.



Gambar 2. 3 Morfologi abu sekam padi setelah kalsinasi suhu 700°C / 6 jam (Naskar dkk., 2012).

Pembakaran sekam padi hingga terbentuk abu dapat menghasilkan abu sekam padi dengan kandungan SiO_2 yang bervariasi yaitu antara 85% - 98% tergantung pada kondisi pembakaran, tipe *furnace*, jenis padi, kadar air sekam padi, dan kondisi geografis (Lanning, 1963), seperti pada Tabel 2.2.

Tabel 2. 2 Kandungan silika dalam abu sekam padi.

No.	Suhu	Waktu	% SiO_2 (Setelah Pembakaran)	Referensi
1.	700°C	6h	94,95	Della dkk., (2002)
2.	700°C	6h	95,54	Dey dkk., (2013)
2.	700°C	3h	99,64	Panpa dkk., (2009)
3.	700°C	5h	92,,28	Kordatos dkk., (2008)
4.	600°C	2h	72,28	Bakri dkk., (2008)
5.	600°C	4h	93	Prasetyoko dkk., (2012)
6.	750°C	5h	92,70	Ali dkk., (2011)

Panpa dan Jinawath (2009), dalam penelitiannya, menyebutkan bahwa badan kanker internasional IARC (*International Agency for Research on Cancer*) menyatakan silika dalam bentuk kristal, seperti kuarsa dan kristobalit, dapat menyebabkan kerusakan pada jaringan pernapasan bahkan dapat menyebabkan kanker. Oleh karena itu pemanfaatan abu sekam padi kini lebih ditingkatkan terutama dalam bidang industri keramik, karet, plastik, semen, cat, produksi baja, dan lain-lain. Selain itu, abu sekam padi memiliki sifat-sifat yang sangat menunjang pemanfaatannya seperti memiliki kandungan silika

yang tinggi, densitas rendah (sekitar 150 kg/m^3), kandungan air yang rendah, konduktivitas suhu yang rendah, resistansi tinggi terhadap jamur, sifat anti korosi pada besi, aluminium dan tembaga (Valchev dkk., 2009), serta sifat lain seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2.3.

Tabel 2. 3 Sifat Fisik Abu Sekam Padi (Bouzoubaa dan Fournier, 2001).

Sifat Fisik	Nilai
Berat Jenis	2,05
Kehalusan – Ukuran partikel rata-rata (μm)	8,3
Absorpsi Nitrogen (m^2/g)	20,6

Abu sekam padi yang biasa digunakan sebagai sumber silika mempunyai kandungan karbon 0-10% dari berat total dan kandungan SiO_2 melebihi 90% dari berat total abu sekam padi (Vempati, 2002). Karbon yang tidak ikut bereaksi dapat direduksi dengan cara pemanasan lebih lanjut pada suhu tinggi. Namun bila pembakaran dilakukan secara terus menerus pada suhu di atas 650°C maka kristalinitasnya akan meningkat dan terbentuk fasa kristobalit, tridimit, ataupun keduanya dari silika amorf (Krishnarao dkk., 2001).

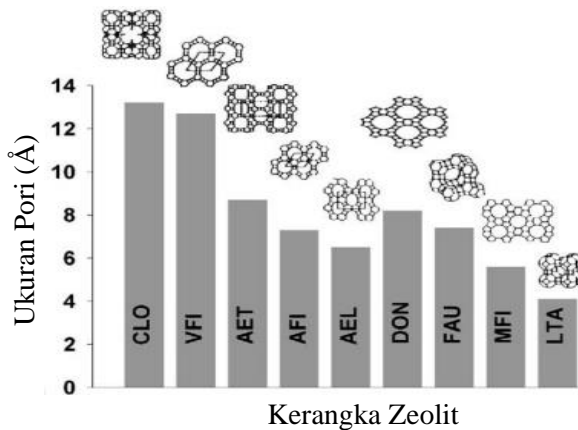
2.3 Zeolit

2.3.1 Tinjauan Umum tentang Zeolit

Zeolit merupakan material berpori yang mempunyai struktur kerangka tiga dimensi dari kristal aluminosilikat dengan ukuran pori-pori yang seragam dan sering disebut sebagai molekul penyaring (Cejka dkk., 2007). Zeolit berasal dari dua kata Yunani, *zeo* yang berarti ‘mendidih’ dan *lithos* yang berarti ‘batu’. Stilbite adalah mineral zeolit pertama yang ditemukan oleh seorang ilmuwan mineralogi Swedia, Cronstedt, pada tahun

1756. Sampai tahun 1880-an, para penulis telah menjelaskan tentang sifat-sifat zeolit, seperti sifat adsorpsi, pertukaran kation reversibel, dan dehidrasi (Johnson & Arshad, 2014).

Komposisi kerangka tergantung pada komposisi sintesis. Pada umumnya, dalam zeolit yang telah disintesis, adanya air selama sintesis menempati rongga internal zeolit. Fase yang diserap dan kation organik *non-framework* dapat dihilangkan melalui oksidasi atau perlakuan termal sehingga membentuk ruang intrakristalin. Berbeda dengan hidrat berpori lainnya, zeolit cenderung mempertahankan integritas strukturalnya setelah air dihilangkan. Seperti pada Gambar 2.4, setiap tipe zeolit mempunyai proyeksi kerangka dan ukuran cincin yang berbeda (Auerbach dkk., 2003)

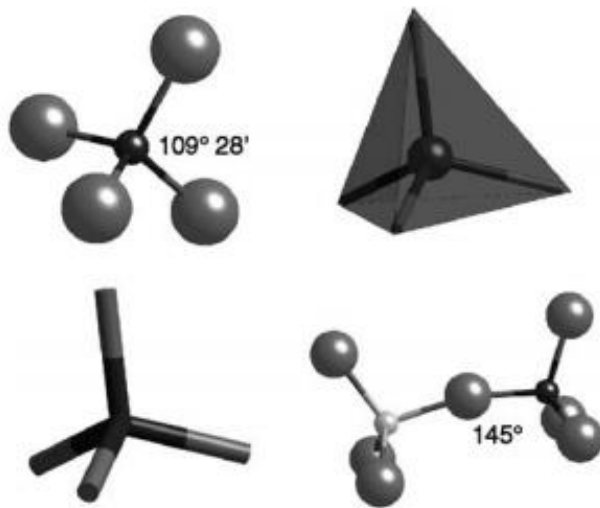


Gambar 2. 4 Perbandingan ukuran pori dari struktur kerangka yang berbeda (Auerbach dkk., 2003).

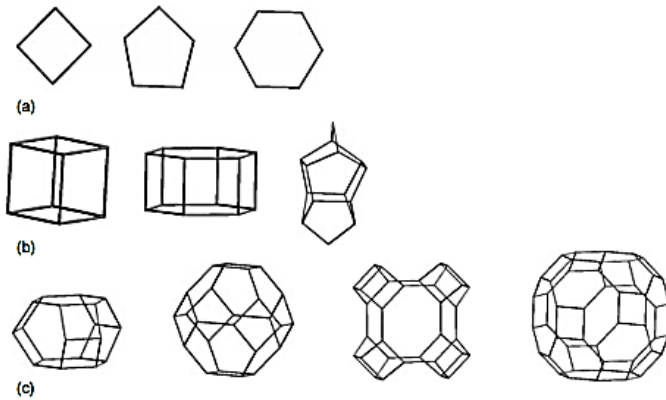
Kristal zeolit aluminosilikat tersusun atas golongan IA dan IIA seperti natrium, kalium, magnesium, dan kalsium (Breck, 1974). Zeolit terdiri dari empat kerangka antara AlO_4 tetrahedral dengan SiO_4 tetrahedral yang terhubung oleh masing-masing ion oksigen. Muatan negatif dari AlO_4 dinetralkan oleh kation

tambahan. Kation yang berada dalam celah kerangka zeolit ini nantinya akan mengalami pertukaran ion (Kulprathipanja, 2010).

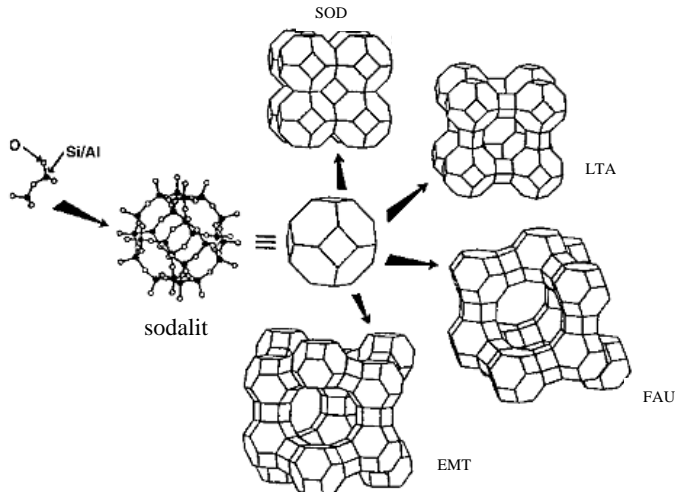
Zeolit memiliki tipe kerangka yang berbeda yang tersusun secara periodik dengan penggabungan unit bangunan dasar atau unit bangun primer yang fleksibel (Gambar 2.5). Unit bangun primer yang juga disebut tetrahedron ini akan saling berikatan membentuk cincin tunggal maupun ganda sehingga terbentuk unit yang lebih kompleks yaitu unit bangun sekunder (Gambar 2.6). Gabungan unit bangun sekunder akan membentuk struktur polihedral sebagai unit bangun tersier yang kemudian membentuk struktur zeolit seperti pada Gambar 2.7 (Hirscher, 2009).



Gambar 2. 5 Gambaran unit bangunan dasar zeolit, tetrahedron (Auerbach dkk., 2003).



Gambar 2. 6 Unit Bangun Sekunder dalam struktur zeolit (a) cincin, (b) D4Rs – D6Rs –pentasil, (c) cancrinit – sodalit – paulingit – α -cage (Cejka dkk., 2010).



Gambar 2. 7 Skema pembentukan empat kerangka zeolit yang berbeda, SOD, LTA, FAU, dan EMT, melalui penggabungan unit bangun tersier, *sodalite cage* (Auerbach dkk., 2003).

2.3.2 Klasifikasi Zeolit berdasarkan Proses Pembentukannya

Berdasarkan proses pembentukannya, zeolit dapat digolongkan menjadi 2 kelompok yaitu zeolit alam dan zeolit sintesis. Zeolit alam terjadi secara alami dan umumnya terbentuk dari sedimen vulkanik dan material lain (Mostafa dkk., 2013). Sebagian besar zeolit dalam bentuk-bentuk alami memiliki struktur yang kurang tepat untuk diaplikasikan dan keberadaan material-material tersebut sangat terbatas. Oleh karena itu para ilmuwan saat ini lebih mengembangkan zeolit dalam metode laboratorium untuk mengembangkan aplikasi dibidang zeolit maupun untuk kebutuhan komersial (Chester & Derouane, 2009).

Zeolit sintesis dapat didefinisikan sebagai zeolit yang sengaja direkayasa atau disintesis oleh manusia secara proses fisika dan kimia. Zeolit sintesis pertama kali disintesis dari Na, Si, dan Al di laboratorium Linde di Tonawanda, New York. Zeolit ini dinamakan zeolit A, yang tersusun dari *sodalite-cages* dan menghasilkan ukuran pori 8-MR. Zeolit A mempunyai kemampuan untuk menyerap air dan n-parafin. Aplikasi komersial pertama adalah sebagai agen pengeringan dan masih digunakan hingga abad ini. Seperti zeolit alam, zeolit sintesis umumnya diberi nama sesuai dengan nama penemunya (Chester & Derouane, 2009). Faktor yang berpengaruh terhadap sintesis zeolit berbahan dasar kaolin antara lain rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dan waktu kristalisasi/hidrotermal (Johnson & Arshad, 2014).

2.3.3 Klasifikasi Zeolit berdasarkan Rasio Si/Al

Secara umum, zeolit sintesis diklasifikasikan menjadi tiga jenis yang ditinjau berdasarkan rasio Si/Al, seperti pada Tabel 2.4. Klasifikasi tersebut muncul setelah adanya evolusi yang dilakukan oleh para ilmuwan terhadap pengembangan material dibidang zeolit selama lebih dari 50 tahun terakhir (Auerbach dkk., 2003). Perbedaan rasio Si/Al ini menimbulkan sifat-sifat yang berbeda meskipun dengan jenis material yang sama (Rahimi & Karimzadeh, 2011).

Tabel 2. 4 Klasifikasi zeolit berdasarkan rasio Si/Al (Auerbach dkk., 2003).

Jenis Zeolit	Contoh Zeolit
Si/Al rendah (1-1,5)	Zeolit A, Zeolit X
Si/Al sedang (~2-5)	Zeolit Alam: erionit, kabazit, clinoptilolit, mordenit. Zeolit Sintesis: zeolit Y, zeolit L, mordenit berpori besar, omega
Si/Al tinggi (~10- ∞)	Melalui modifikasi kerangka termokimia: mordenit, erionit, zeolit Y tinggi silika Melalui sintesis langsung: ZSM-5, Silikat

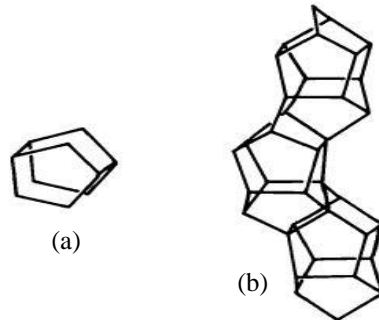
Zeolit dengan rasio Si/Al yang rendah, seperti hidroksi sodalite (SOD), zeolit A (LTA), dan X (FAU), dapat disintesis dari campuran reaksi antara rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ yang rendah dan alkalinitas yang kuat. Jenis ini termasuk dalam alumina jenuh, mempunyai konsentrasi kation tetinggi, dan memberikan adsorpsi optimal dalam hal kapasitas, sistem saluran tiga dimensi, dan ukuran pori (Kulprathipanja, 2010) serta mempunyai selektivitas permukaan yang sangat hidrofilik (Johnson & Arshad, 2014). Zeolit A dan X juga telah dilaporkan sebagai agen pertukaran ion yang sangat baik (Auerbach dkk., 2003).

Salah satu jenis zeolit sintesis yang mempunyai rasio Si/Al sedang adalah zeolit Y. Breck (1964) melaporkan bahwa sintesis zeolit Y dengan rasio Si/Al antara 1,5-3,8, mempunyai kemiripan kerangka topologi terhadap zeolit X dan mineral faujasit. Kadar Al pada jenis zeolit ini lebih rendah dibandingkan dengan kadar Al pada zeolit yang mempunyai rasio Si/Al rendah. Penurunan kandungan Al mempengaruhi stabilitas termal dan keasaman (Auerbach dkk., 2003).

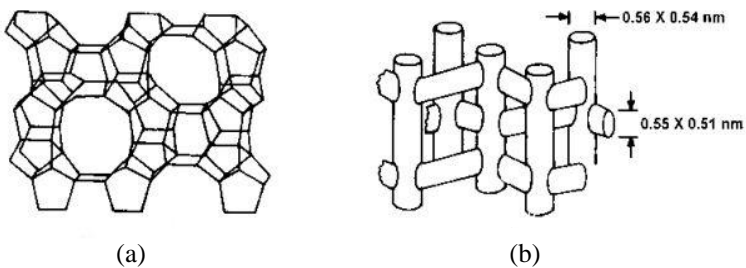
Zeolit dengan rasio Si/Al yang tinggi, seperti zeolit beta (BEA), ZSM-5 (MFI), dan ZSM-11 (MEL), dapat disintesis dari gel dengan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ yang tinggi dan alkalinitas yang rendah. Rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 10$ menghasilkan zeolit dengan kadar silika yang tinggi. Zeolit-zeolit tersebut dilaporkan bersifat organofilik hidrofobik serta mempunyai ukuran pori antara 0,4-0,8 nm (Johnson & Arshad, 2014).

2.4 ZSM-5

Zeolite Socony Mobile-5 (ZSM-5), salah satu mineral terpenting dengan kadar silika yang tinggi, sangat potensial sebagai katalis (Shukla & Pandya, 1989). Hal ini disebabkan ZSM-5 memiliki aktivitas dan selektivitas yang tinggi pada beberapa reaksi konversi hidrokarbon dan tidak mudah terdeaktivasi (Zahrina dkk, 2012). ZSM-5 merupakan zeolit dengan tipe kerangka MFI (*Mobile Five-I*) (Petushkov dkk., 2011). Struktur kerangka ZSM-5 tersusun atas unit bangun primer tetrahedral yang selanjutnya saling berikatan membentuk unit bangun sekunder berupa cincin pentasil (Gambar 2.8 a). Cincin pentasil ini kemudian saling berikatan sehingga terbentuk *back bone* pentasil (Gambar 2.8 b). Rangkaian backbone pentasil yang saling terhubung akan membentuk struktur kerangka ZSM-5 (Gambar 2.9 a) (Gates, 1992). Sistem pori kerangka ZSM-5 (Gambar 2.9 b) tersusun atas 2 tipe saluran. Tipe pertama adalah *elliptical straight channels*, yaitu saluran yang berukuran $5,1 \times 5,6 \text{ \AA}$ berbentuk bulat panjang dan lurus dengan potongan melintang bebas. Tipe kedua adalah *zig-zag channels*, yaitu saluran *zig-zag* atau berliku-liku dengan potongan melintang yang tersusun pada posisi tegak lurus terhadap tipe pertama (Houssin, 2003).



Gambar 2. 8 (a) Cincin pentasil 5-5. (b) *Back bone* pentasil. (Shukla & Pandya, 1989).



Gambar 2. 9 (a) Struktur kerangka ZSM-5. (b) Sistem pori dalam kerangka ZSM-5. (Auerbach dkk., 2003).

Secara umum, ZSM-5 disintesis melalui metode hidrotermal (Sang dkk., 2004). ZSM-5 disintesis dari larutan induk gel yang mengandung alumina, silika, kation, air, dan molekul templat organik (Barrer, 1981). Beberapa faktor juga berpengaruh dalam sintesis ZSM-5, antara lain sumber silika dan alumina, komposisi kimia dan sifat reagen, alkalinitas, templat, temperatur dan waktu kristalisasi, kandungan air serta proses aging dan pengadukan (Romannikov dkk., 1983). Templat, dalam sintesis ZSM-5, digunakan sebagai pengarah struktur MFI. Dalam penelitiannya, Karimi dkk. (2012) dan Rustam (2013) menyatakan bahwa produk dari sintesis tanpa templat tidak

menghasilkan fasa ZSM-5. Fouad dkk. (2006) membandingkan beberapa templat dalam sintesis ZSM-5 antara lain TPAOH, TMAOH, TEAOH, dan TBAOH. Kristalinitas tertinggi diperoleh dari sintesis yang menggunakan templat TPAOH.

2.4.1 Pengaruh Rasio Molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pada Sintesis ZSM-5

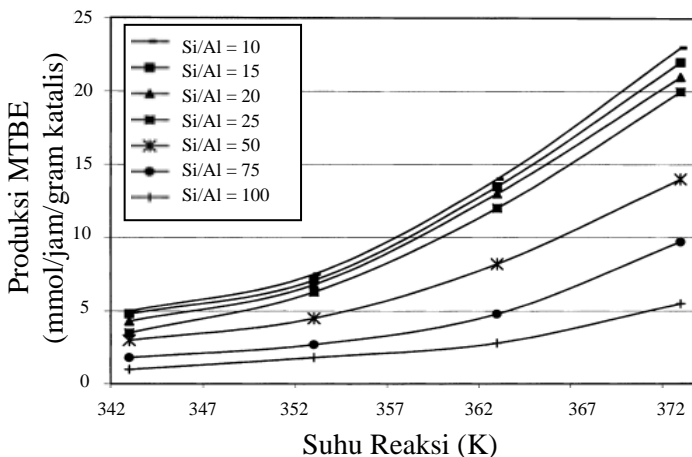
Sintesis zeolit yang menggunakan kaolin sebagai sumber gabungan silikat (SiO_2) dan aluminat (Al_2O_3), biasanya dilakukan pula penambahan natrium silika atau sumber silika lainnya sebanyak jumlah yang telah dihitung untuk mengubah rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dari kaolin (Chandrasekhar dan Pramada, 1999). Menurut Shirazi dkk. (2008), rasio Si/Al termasuk salah satu parameter penting dalam sintesis ZSM-5. Dalam penelitiannya, ZSM-5 disintesis dengan variasi rasio Si/Al antara 10-50 (10, 20, 25, 30, 40, dan 50) menggunakan prekursor sodium silika, aluminum sulfat serta TPA-Br. Hasil penelitian tersebut menyatakan bahwa ZSM-5 dengan rasio Si/Al yang berbeda mempunyai morfologi, ukuran partikel, luas permukaan, dan keasaman yang berbeda pula. Meningkatnya rasio Si/Al menyebabkan peningkatan ukuran kristal dan luas permukaan namun dapat menyebabkan penurunan terhadap keasaman sehingga sifat hidrofobiknya semakin kuat.

Feng dkk. (2009) juga telah melakukan sintesis ZSM-5 dengan variasi rasio Si/Al dan pH gel awal. Produk ZSM-5 dengan kristalinitas optimum diperoleh pada rasio Si/Al 18,8 dengan pH gel awal 10,5. Penambahan 10% ZSM-5 kedalam katalis FCC ZC7300 dapat meningkatkan prosentase *yield* propilena dan butilena dari reaksi pemecahan minyak mentah sebesar 4%.

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan Chareonpanich dkk. (2004), *yield* maksimum diperoleh dari sampel dengan rasio Si/Al sebesar 40 yang telah disintesis dari abu layang. Sampel tersebut kemudian diuji aktivitas katalitiknya dalam reaksi hidrogenasi CO_2 . Konversi CO_2 mencapai 30 mol%

pada suhu 500°C dan menghasilkan produk berupa karbon monoksida, metana, etana, dan propana.

Sintesis ZSM-5 dengan variasi rasio Si/Al juga dilakukan oleh Ali dkk. (2003). Rasio molar Si/Al yang digunakan berkisar antara 10-100. Berdasarkan hasil karakterisasi XRD, kristalinitas semakin menurun dengan meningkatnya kandungan alumina. Selain itu, hasil karakterisasi termogram menunjukkan bahwa keasaman semakin menurun dengan meningkatnya rasio Si/Al. Pada aplikasinya dalam reaksi metanol dan isobutena yang menghasilkan metil-tercier-butyl-eter (MTBE), terjadi peningkatan aktivitas katalitik seiring dengan menurunnya rasio Si/Al serta peningkatan suhu reaksi seperti pada Gambar 2.10. Zeolit-zeolit tersebut menunjukkan selektivitas MTBE antara 90 hingga 98%. Selektivitas semakin menurun dengan adanya peningkatan pada suhu reaksi. Kulprathipanja (2010) juga melaporkan bahwa semakin meningkatnya rasio molar Si/Al, konsentrasi kation dan kapasitas penukar ion akan semakin menurun, sebanding dengan kandungan alumina.



Gambar 2. 10 Produksi MTBE dalam tiap suhu reaksi dan tiap rasio molar Si/Al sampel ZSM-5 (Ali dkk., 2003).

Perbedaan rasio Si/Al pada sintesis ZSM-5 juga dapat mempengaruhi fasa yang terbentuk. Hal ini dibuktikan oleh Bariyah (2014) bahwa rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pada sintesis ZSM-5 dari kaolin dan ludox berpengaruh terhadap fasa dan kristalinitas dari ZSM-5 seperti pada Tabel 2.5. Pada komposisi dan kondisi yang sama, sampel dengan rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 50-100 dapat terbentuk fasa ZSM-5 sedangkan sampel dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ tidak terbentuk fasa ZSM-5.

Tabel 2. 5 Pengaruh rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dan waktu kristalisasi terhadap fasa ZSM-5 (Bariyah, 2014).

Sampel	Rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Waktu Kristalisasi (Jam)	Fasa
Z-25	25	12	Amorf
Z-25-24h	25	24	Amorf
Z-25-48h	25	48	Amorf
Z-25-24h+TPA	25	24	Amorf, gismondin, ZSM-5
Z-25-48h+TPA	25	48	ZSM-5
Z-50	50	12	ZSM-5
Z-75	75	12	ZSM-5
Z-100	100	12	ZSM-5

2.4.2 Pengaruh Waktu Hidrotermal pada Sintesis ZSM-5

Secara umum, waktu hidrotermal berpengaruh terhadap pembentukan zeolit dan kristalinitasnya. Melalui peningkatan waktu hidrotermal ini, dapat diketahui pula perubahan ukuran partikel (Karimi dkk., 2012), pertumbuhan kristal (Wang dkk., 2007), serta perubahan fasa yang terbentuk (Rustam, 2013). Zeolit mencapai tahap metastabil secara termodinamika. Misalnya, dengan waktu kristalisasi yang berkelanjutan, zeolit A

(LTA) dan zeolit X (FAU) akan larut sehingga terbentuk zeolit sodalit (SOD) dan P (GIS), masing-masing dalam gel alkali aluminosilikat (Johnson & Arshad, 2014). Bariyah (2014) juga melaporkan bahwa pada sampel Z-25-24h+TPA yang diperoleh dari waktu hidrotermal 24 jam dapat terbentuk fasa amorf, gismondin, dan ZSM-5, namun fasa amorf dan gismondin larut sempurna ketika waktu hidrotermal dinaikkan menjadi 48 jam (Tabel 2.5). Hal ini menunjukkan bahwa waktu hidrotermal dapat berpengaruh terhadap pembentukan fasa.

Sementara itu hasil penelitian Shukla dan Pandya (1989) menunjukkan bahwa peningkatan waktu kristalisasi menyebabkan peningkatan terhadap kristalinitas ZSM-5. Hal ini dipelajari dari sintesis ZSM-5 dengan komposisi yang sama namun dengan waktu hidrotermal yang berbeda yaitu 12, 24, 48, 72, 96, dan 120 jam. Peningkatan tersebut sangat terlihat jelas pada hasil perhitungan kristalinitas IR maupun XRD seperti pada Tabel 2.6.

Tabel 2. 6 Kristalinitas sampel ZSM-5 dalam waktu hidrotermal yang berbeda (Shukla & Pandya, 1989).

Sampel	Waktu Hidrotermal (Jam)	Kristalinitas IR (%)	Kristalinitas XRD (%)
1	12	49	46
2	24	72	68
3	48	81	78
4	72	91	93
5	96	94	96
6	120	100	100

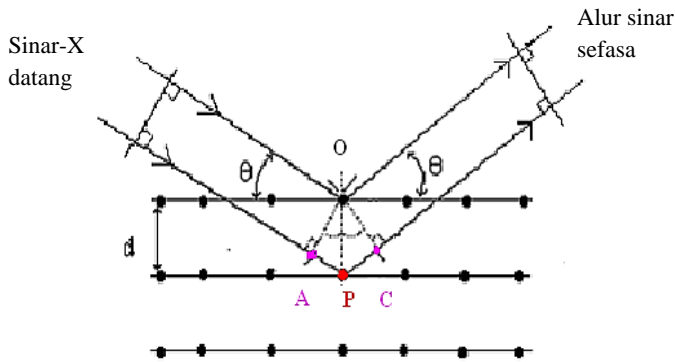
2.5 Karakterisasi ZSM-5

2.5.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

Teknik difraksi sinar-X merupakan metoda untuk analisis material padatan dan jenis kristal yang dapat diidentifikasi berdasarkan studi difraksinya (Ewing, 1985). Selain itu XRD

berfungsi untuk mengidentifikasi bentuk kristal, tingkat kekristalan, kemurnian dan senyawa yang terkandung dalam sampel.

Prinsip kerja XRD secara umum (Gambar 2.11) yaitu pada hamburan sinar-X yang diakibatkan oleh bahan kristal dimana dalam tiap campuran senyawa, bahan kristal akan menghasilkan pola garis difraksi yang khas.



Gambar 2. 11 Skema Kerja Difraksi Sinar-X (Skoog,1998).

Berdasarkan pernyataan Hukum Bragg yang menyatakan bahwa suatu berkas sinar-X saat ditembakkan ke permukaan kristal dengan sudut θ akan dihamburkan sebagian oleh lapisan atom-atom dipermukaan kristal tersebut, maka difraksi sinar-X hanya dapat terjadi pada saat sudut yang memenuhi persamaan Bragg:

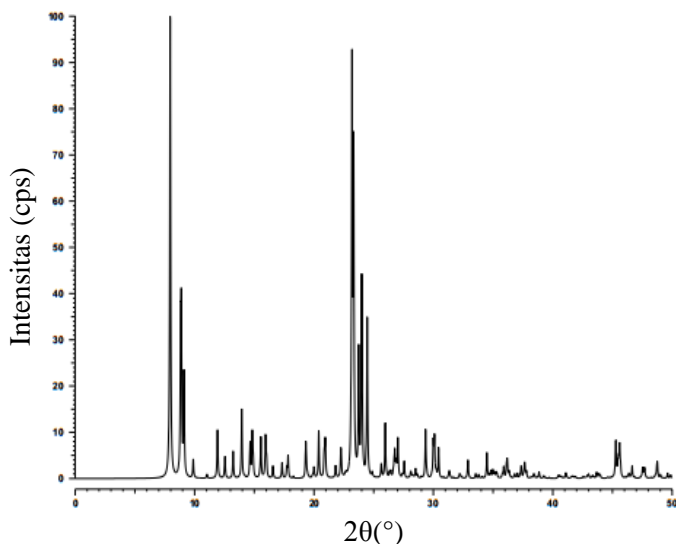
$$AP + PC = n\lambda, \text{ atau} \quad (2.1)$$

$$2 d \sin \theta = n\lambda \quad (2.2)$$

Dimana $n = 1, 2, 3, \dots$, yang merupakan bilangan radiasi yang terhambur sehingga menimbulkan adanya pantulan radiasi sinar-X pada kristal (Skoog, 1998; Thayer dkk., 1995).

Pada karakterisasi XRD, kristal padatan memantulkan sinar-X yang dikirimkan dari sumber sinar dan diterima oleh detektor. Pola difraksi yang diperoleh dari difraktometer yang

secara kasat mata pertama dapat dilihat adalah fasa kristalin dan fasa amorf. Keberadaan fasa kristal dapat dilihat dengan adanya puncak-puncak difraksi, sedangkan material amorf memberikan pola berbentuk punuk difraksi atau intensitas yang tidak teratur. Pada contoh pola difraksi sinar-X untuk karakterisasi ZSM-5 yang ditunjukkan pada Gambar 2.12, pola yang terbentuk memiliki puncak-puncak yang spesifik, yaitu intensitas puncak pada 2θ 7,94; 8,8; 23,1; dan 23,98°. Puncak-puncak pada 2θ tersebut termasuk puncak karakterisasi struktur MFI.



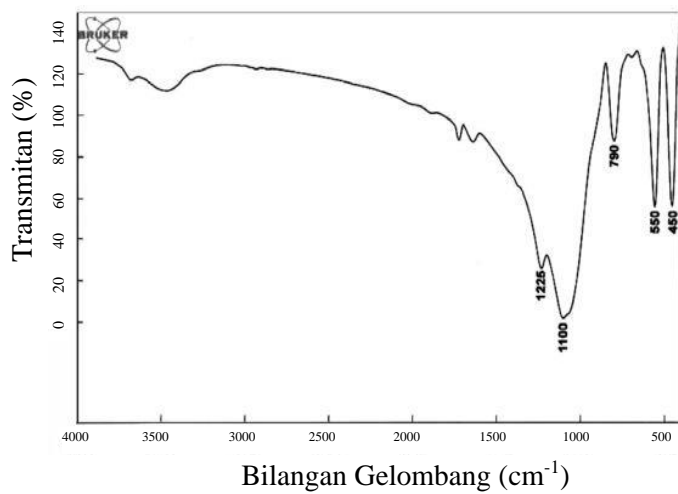
Gambar 2. 12 Pola difraktogram ZSM-5 (Treacy dan Higgins, 2001).

2.5.2 Spektroskopi Inframerah (FTIR)

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) dapat digunakan sebagai sarana identifikasi material yaitu menentukan gugus fungsi yang terkandung dalam suatu senyawa dan

komposisi dari suatu campuran, serta membantu memberikan informasi dalam memprediksi struktur dari suatu molekul. Metode karakterisasi ini biasanya digunakan sebagai data pendukung dari karakterisasi dengan metode lain. Misalnya dalam penentuan struktur suatu sampel yang telah dikarakterisasi dengan metode XRD selanjutnya karakterisasi dilakukan dengan metode FTIR agar hasilnya lebih terpercaya (Bariyah, 2014). Prinsip kerja FTIR didasarkan pada vibrasi atom gugus fungsi dari suatu molekul yang mempunyai frekuensi spesifik. Sampel yang dikenai sinar inframerah akan mengabsorpsi radiasi pada panjang gelombang yang sesuai dengan frekuensi vibrasional molekuler dan meneruskan sinar pada panjang gelombang lainnya (Sibilia, 1996).

Pada Gambar 2.14, spektra FTIR ZSM-5 menunjukkan adanya serapan pada bilangan gelombang 1080 (vibrasi ulur asimetri internal), 790 (vibrasi ulur simetri eksternal), 542 (vibrasi cincin ganda), dan 450 (ikatan T-O). Puncak karakteristik dari ZSM-5 muncul pada serapan bilangan gelombang sekitar 1225 (vibrasi ulur asimetri) dan 542 cm^{-1} (struktur pentasil) (Khatamian dan Irani, 2009). Karakterisasi menggunakan FTIR memiliki beberapa keuntungan antara lain radiasi sumber sinar yang lebih tinggi, perbedaan sinyal dan *noise* ditingkatkan, mengurangi waktu pengukuran dan akurasi pengukuran yang lebih tinggi (Sibilia, 1996).



Gambar 2. 13 Spektra FTIR ZSM-5 (Khatamian dan Irani, 2009).

“Halaman ini sengaja dikosongkan.”

BAB III METODOLOGI

Pada penelitian ini dilakukan sintesis ZSM-5 berbahan dasar Kaolin Bangka dan abu sekam padi sebagai sumber silika dan alumina dengan penambahan templat TPAOH. Padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan *X-ray Diffraction* (XRD) dan spektroskopi *Fourier Transform Infrared* (FTIR).

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat dan Instrumen

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain peralatan gelas dan plastik, pengaduk magnetik, pH universal, oven, furnace, krusibel keramik, autoklaf *stainless steel* untuk wadah terjadinya reaksi hidrotermal, neraca analitik, seperangkat alat sentrifugasi. Instrumen yang digunakan adalah *X-rays Diffraction* (XRD) XRDJOEL JDX-3530 untuk analisa fasa kristal dan kristalinitas padatan dan *Fourier Transform Infrared* (FTIR) Shimadzu *Instrument Spectrum One* 8400S untuk mengetahui gugus fungsi dan *framework* dalam sampel.

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain kaolin Bangka (47% SiO₂ dan 22% Al₂O₃, wt% menggunakan XRF), natrium hidroksida (NaOH ≥ 99 wt%; Merck), abu sekam padi (94% SiO₂), tetrapropilamonium hidroksida (TPAOH) (40% TPAOH dalam air), akuademineralta, dan ZSM-5 komersial (Zeolyst, CBV 5524G).

3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Sintesis ZSM-5

Dalam penelitian ini zeolit ZSM-5 disintesis dari kaolin dan abu sekam padi dengan variasi rasio Si/Al = 25; 37,5; dan 50.

Bahan-bahan yang digunakan yaitu kaolin Bangka Belitung, abu sekam padi, NaOH, TPAOH, dan akuademineralta.

Metode sintesis disesuaikan dengan prosedur yang telah dilaporkan Rustam (2013) dengan komposisi perbandingan molar awal $10\text{Na}_2\text{O}$: 100SiO_2 : $2\text{Al}_2\text{O}_3$: $1800\text{H}_2\text{O}$: 20TPAOH (Putro dan Prasetyoko, 2007). Variasi dari komposisi molar SiO_2 selanjutnya adalah $10\text{Na}_2\text{O}$: 75SiO_2 : $2\text{Al}_2\text{O}_3$: $1800\text{H}_2\text{O}$: 20TPAOH dan $10\text{Na}_2\text{O}$: 50SiO_2 : $2\text{Al}_2\text{O}_3$: $1800\text{H}_2\text{O}$: 20TPAOH . Dikarenakan keterbatasan bahan yang tersedia, komposisi molar awal dari setiap variasi disederhanakan sehingga diperoleh komposisi molar seperti pada Tabel 3.1. Sintesis diawali dengan penimbangan bahan-bahan sesuai variasi komposisi molar. Serbuk NaOH dilarutkan dengan setengah bagian akuademineralta di dalam gelas beker kemudian campuran diaduk hingga larut sempurna. Serbuk kaolin ditambahkan secara perlahan ke dalam larutan NaOH sambil diaduk. Selanjutnya ditambahkan juga abu sekam padi secara perlahan sesuai variasi komposisi molar. Sisa akuademineralta ditambahkan seluruhnya ke dalam campuran tersebut. Penambahan bahan-bahan tersebut disertai pengadukan dengan pengaduk magnetik. Setelah bahan-bahan tercampur, dilanjutkan pengadukan selama 2 jam. TPAOH ditambahkan secara perlahan dan diaduk selama 6 jam. Setelah pengadukan, campuran diperam (*aging*) selama 12 jam pada suhu ruang. Campuran tersebut kemudian dimasukkan ke dalam autoklaf untuk dikristalisasi pada suhu 175°C dengan variasi waktu kristalisasi 3, 6, 9, 12, dan 24 jam. Setelah kristalisasi, campuran didinginkan hingga suhu ruang lalu dicuci dengan akuademineralta hingga $\text{pH}=7$. Kemudian campuran disentrifugasi selama 10 menit. Padatan yang diperoleh dikeringkan pada suhu 110°C selama 12 jam dan selanjutnya dikarakterisasi dengan XRD dan FTIR.

Tabel 3.1 Komposisi molar reaktan

Sampel	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	H ₂ O	TPAOH
A	5	0,1	0,5	90	1
B	3,75	0,1	0,5	90	1
C	2,5	0,1	0,5	90	1

3.3 Karakterisasi Padatan

3.3.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

Produk hasil sintesis dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X (XRD). Padatan hasil sintesis sebanyak ± 1 gram dihaluskan kemudian dimasukkan dalam *sample holder* hingga padat dan permukaannya rata. Selanjutnya karakterisasi dilakukan dengan difraktometer dan radiasi CuK α ($\lambda=1,5405\text{\AA}$) pada 40kV dan 30mA. Karakterisasi dilakukan dengan sudut $2\theta = 5-50^\circ$ (Kulkarni dkk., 1982) dan inkremen sebesar $0,04^\circ$.

3.3.2 Spektroskopi Inframerah (FTIR)

Padatan ZSM-5 hasil sintesis dikarakterisasi dengan spektroskopi inframerah (FTIR Shimadzu *Instrument Spectrum One* 8400S). Analisis dilakukan dengan metode pellet KBr. Cuplikan ditambahkan dengan KBr (rasio cuplikan:KBr = 1:99) dan digerus hingga homogen kemudian dimampatkan agar terbentuk pelet. Pelet diletakkan dalam *sample holder* selanjutnya spektrum diukur pada bilangan gelombang $1400-400\text{ cm}^{-1}$.

“Halaman ini sengaja dikosongkan.”

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini ZSM-5 disintesis dengan variasi rasio Si/Al dari kaolin Bangka dan abu sekam padi menggunakan *template* organik TPAOH. Kaolin Bangka digunakan sebagai sumber silika dan alumina, abu sekam padi digunakan sebagai sumber silika tambahan dan templat TPAOH digunakan sebagai pengarah struktur MFI (Shukla dan Pandya, 1989). Komposisi molar yang digunakan berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Putro dan Prasetyoko (2007) yaitu $10\text{Na}_2\text{O}: 100\text{SiO}_2: 2\text{Al}_2\text{O}_3: 1800\text{H}_2\text{O}: 20\text{TPAOH}$. Pengaruh rasio silika alumina pada kristalisasi ZSM-5 ini diamati pada variasi komposisi molar SiO_2 yaitu 100, 75, dan 50 dengan variasi waktu kristalisasi 3, 6, 9, 12, 24 dan 48 jam. Sampel hasil sintesis ini kemudian dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X (XRD) untuk mengidentifikasi struktur dan kristalinitas sampel padatan dan spektroskopi inframerah (FTIR) untuk mengetahui gugus fungsi serta macam-macam ikatan yang terkandung dalam sampel padatan.

4.1 Sintesis ZSM-5

Sintesis ZSM-5 telah berhasil dilakukan dari kaolin Bangka dan abu sekam padi melalui metode hidrotermal sesuai dengan metode penelitian yang telah dilakukan Rustam (2013). Komposisi molar yang digunakan berdasarkan penelitian Putro dan Prasetyoko (2007) yaitu $10\text{Na}_2\text{O}: 100\text{SiO}_2: 2\text{Al}_2\text{O}_3: 1800\text{H}_2\text{O}: 20\text{TPAOH}$. Selanjutnya dilakukan variasi molar $\text{SiO}_2 = 50, 75, \text{ dan } 100$. Bahan-bahan alam yang digunakan meliputi kaolin Bangka sebagai penyedia silika alumina dan abu sekam padi digunakan sebagai sumber silika tambahan dengan komponen utama SiO_2 . Pengambilan kaolin dan abu sekam padi disesuaikan dengan mol yang dibutuhkan dalam sintesis ini. Hasil analisis komposisi mineral bahan baku kaolin adalah 47% SiO_2 dan 22% Al_2O_3 , sedangkan hasil analisis abu sekam padi adalah 94% SiO_2 . Kebutuhan bahan baku disesuaikan dengan komposisi mineral tersebut. NaOH digunakan sebagai agen mineralisasi pada reaksi hidrotermal, dalam hal ini berupa mineral ion Na^+ yang akan membentuk Na_2O . TPAOH sebagai pengarah

struktur MFI dari ZSM-5. Akuademineralta digunakan sebagai pelarut reaksi hidrotermal.

Tahapan awal sintesis ini adalah dengan melarutkan NaOH dalam setengah bagian dari total akuademineralta yang dibutuhkan hingga homogen. NaOH berfungsi sebagai agen mineralisasi yang dapat meningkatkan kelarutan sehingga dapat mempercepat kristalisasi (Cejka dkk., 2010) dan juga berfungsi sebagai pelarut silika dan alumina (Chareonpanich dkk., 2004). Kemudian kaolin ditambahkan sebagai sumber alumina dan silika sehingga terbentuk campuran putih. Penambahan bahan baku ini disertai dengan pengadukan menggunakan pengaduk magnetik. Selanjutnya abu sekam padi ditambahkan sebagai sumber silika tambahan karena kandungan silika dalam kaolin lebih sedikit dari jumlah silika yang dibutuhkan sesuai dengan komposisi molar yang digunakan. Akuademineralta yang tersisa ditambahkan seluruhnya ke dalam campuran dengan tetap dilakukan pengadukan. Pengadukan tersebut dilakukan selama 2 jam untuk mendapatkan campuran yang homogen. Setelah itu ditambahkan TPAOH sebagai pengarah struktur MFI (Cheng dkk., 2005) dan pengadukan dilanjutkan hingga 6 jam agar distribusi campuran merata antara silika dan alumina dalam pembentukan kristal.

Tahap selanjutnya dilakukan pemeraman atau *aging* dengan cara mendiamkan campuran selama 12 jam pada suhu ruang. Selama proses pemeraman ini terjadi penataan ulang ikatan dan struktur kimia yang dapat mempengaruhi pembentukan fasa padatan (Dougherty dkk., 1995; Weitkamp dan Puppe, 1999). Pemeraman dilakukan pada suhu ruang untuk memaksimalkan proses nukleasi sehingga terjadi pemutusan ikatan pada kaolin yang dibuktikan dengan berkurangnya kristalinitas kaolin (Rustam, 2013). Kemudian dilanjutkan dengan proses hidrotermal untuk memutus ikatan pada prekursor dan membentuk ikatan baru (Byrappa dan Yoshimura, 2001).

Proses kristalisasi dilakukan dengan metode hidrotermal dalam *autoclave stainless steel* pada suhu 175°C dengan variasi waktu hidrotermal 3, 6, 9, 12, 24, dan 48 jam. Dalam proses hidrotermal ini terjadi reaksi antara material padatan dengan pelarut air pada

tekanan tinggi dalam wadah tertutup (Byrappa dan Yoshimura, 2001). Perlakuan ini bertujuan agar komposisi campuran tetap terjaga sehingga reaksi terjadi secara maksimal. Menurut Cundy dan Cox (2005), pada tahap ini terjadi pemutusan ikatan Si-O dan Al-O sehingga terbentuk ikatan baru Si-O-Al akibat adanya agen mineralisasi.

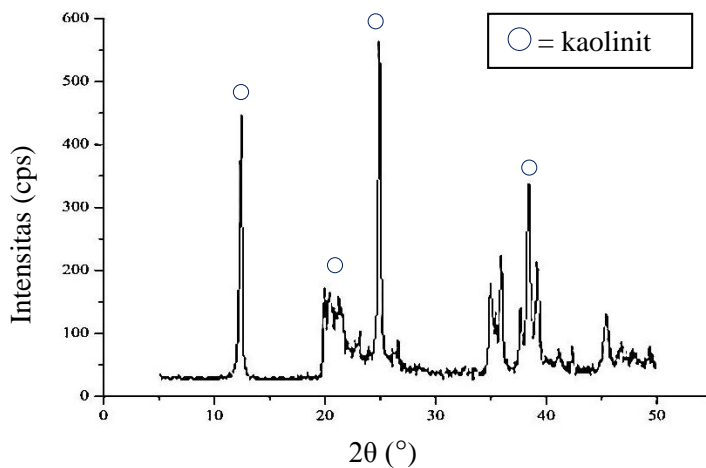
Padatan hasil hidrotermal dengan pH 14 dicuci dengan akuademineralta hingga pH produk tersebut netral (pH=7). Setelah pH netral, padatan hasil sintesis dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C selama 24 jam untuk menghilangkan sisa air dari proses pencucian. Selanjutnya padatan yang diperoleh dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X untuk mengetahui fasa kristal dan kristalinitas padatan dan karakterisasi spektroskopi inframerah untuk mengetahui ikatan yang terbentuk.

4.2 Karakterisasi ZSM-5

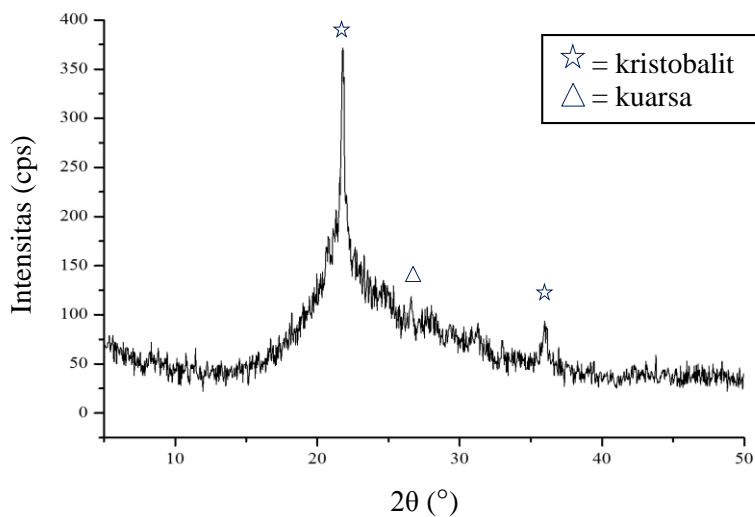
4.2.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

Karakterisasi XRD dilakukan untuk mengetahui fasa kristal dan kristalinitas padatan hasil sintesis. Pola difraktogram diamati pada 2θ sebesar 5-50°. Berdasarkan pola difraktogram yang diperoleh dapat dilakukan identifikasi hubungan antara fasa kristal dan kristalinitas dengan rasio Si/Al.

Hasil karakterisasi XRD dari kaolin Bangka dan abu sekam padi yang merupakan prekursor dari sintesis ZSM-5 ditunjukkan pada Gambar 4.1 dan 4.2. Pola XRD dicocokkan dengan literatur untuk mengetahui fasa kristal yang terdapat dalam sampel hasil sintesis. Kaolin yang mengandung fasa kaolinit mempunyai puncak karakteristik pada 2θ sekitar 12,3; 20,1; dan 24,8° (Ilic dkk., 2010) (ditandai dengan simbol ○). Pola XRD dari abu sekam padi menunjukkan puncak lebar pada 2θ sekitar 15-30° yang merupakan indikasi adanya fasa amorf (Wei dkk., 2010; Naskar dkk., 2012). Abu sekam padi juga mengandung fasa kuarsa yang muncul pada puncak 2θ sekitar 26,7° (ditandai dengan simbol △) dan fasa kristobalit yang muncul pada puncak 2θ sekitar 21,9; 28,5; 31,5; dan 36,3° (ditandai dengan simbol ☆) (Naskar dkk., 2012; Kordatos dkk., 2008).



Gambar 4. 1 Pola XRD kaolin Bangka.

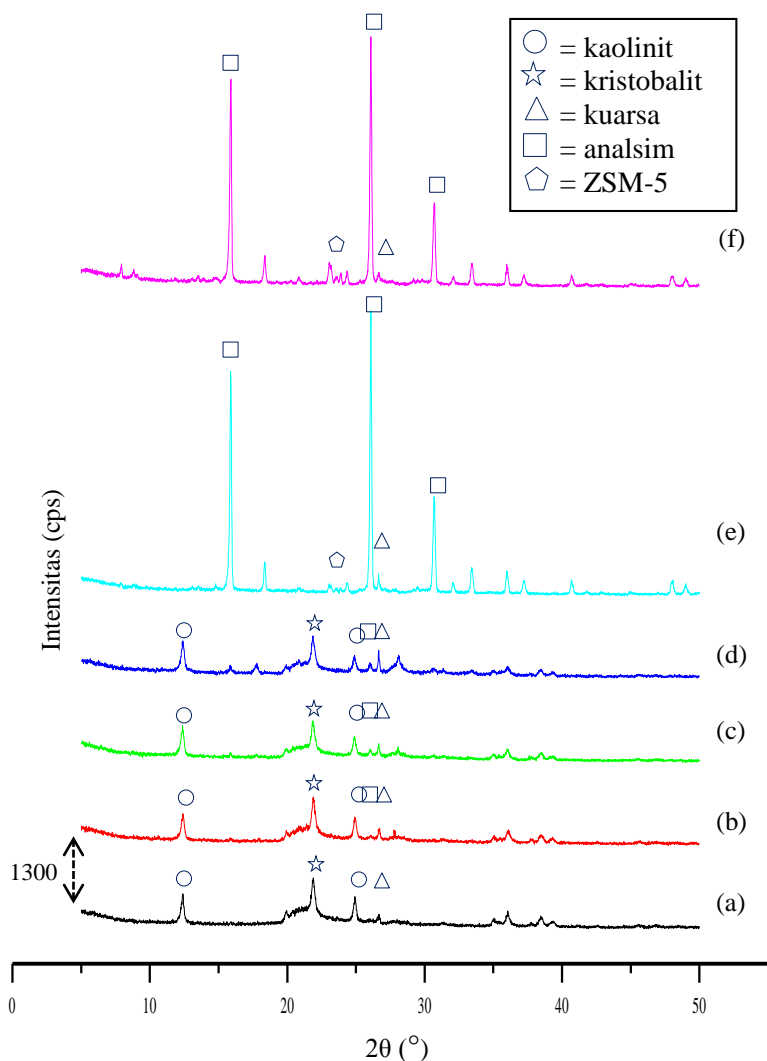


Gambar 4. 2 Pola XRD abu sekam padi.

Selain prekursor, dilakukan juga karakterisasi pada masing-masing sampel hasil sintesis. Difraktogram sampel rasio Si/Al = 25 pada setiap waktu hidrotermal ditampilkan pada Gambar 4.3. Hasil sintesis dengan waktu hidrotermal 3 jam menunjukkan munculnya puncak 2θ sekitar $12,4^\circ$; $21,9^\circ$; $24,9^\circ$; dan $26,6^\circ$ yang merupakan indikasi adanya fasa kaolinit (ditandai dengan simbol \circ), kristobalit (ditandai dengan simbol \star), dan kuarsa (ditandai dengan simbol \triangle). Pola XRD pada waktu hidrotermal 6, 9, dan 12 jam memiliki kesamaan puncak dengan waktu hidrotermal sebelumnya, namun muncul puncak baru pada 2θ sekitar 26° (ditandai dengan simbol \square) dengan intensitas yang rendah. Semakin lama intensitas pada puncak tersebut semakin meningkat. Berdasarkan *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, puncak tersebut merupakan karakteristik dari fasa analsim yang biasanya ditemukan pada $2\theta=15,9^\circ$; $26,1^\circ$; dan $30,7^\circ$ (Treacy dan Higgins, 2001). Pada waktu hidrotermal 24 dan 48 jam (Gambar 4.3 e dan f), muncul puncak pada 2θ sekitar $15,8^\circ$; $23,0-23,8^\circ$; $26,0^\circ$; $26,6^\circ$ dan $30,7^\circ$ sedangkan puncak karakteristik dari fasa kaolinit dan kristobalit sudah tidak teramati pada kedua waktu hidrotermal tersebut. Menurut Treacy dan Higgins (2001), puncak pada $2\theta=7,94^\circ$; $8,8^\circ$; $23,1^\circ$; dan $23,98^\circ$ merupakan puncak karakteristik dari fasa ZSM-5 (ditandai dengan simbol \diamond), sehingga dapat dikatakan bahwa ZSM-5 mulai terbentuk pada waktu hidrotermal 24 jam meskipun dengan intensitas yang sangat kecil.

Sintesis dengan rasio Si/Al = 25 pada waktu hidrotermal 3-12 jam belum terbentuk fasa ZSM-5. Fasa ZSM-5 mulai terbentuk pada waktu hidrotermal 24 jam dengan intensitas yang lebih rendah dari fasa analsim, sedangkan fasa kaolinit dan kristobalit diketahui mulai larut sempurna pada waktu hidrotermal 24 jam.

Gambar 4.4 merupakan pola XRD dari sampel dengan rasio Si/Al = 37,5 pada waktu hidrotermal 3, 6, 9, 12, 24, dan 48 jam. Pada waktu hidrotermal 3, 6, 9 dan 12 jam menunjukkan adanya puncak yang hampir sama yaitu sekitar $2\theta = 12,3^\circ$; $21,8^\circ$; $24,8^\circ$ dan $26,6^\circ$. Hal ini menunjukkan bahwa pada sampel-sampel tersebut mengandung fasa kaolinit (ditandai dengan simbol \circ), kristobalit (ditandai dengan simbol \star) dan kuarsa (ditandai dengan simbol \triangle),

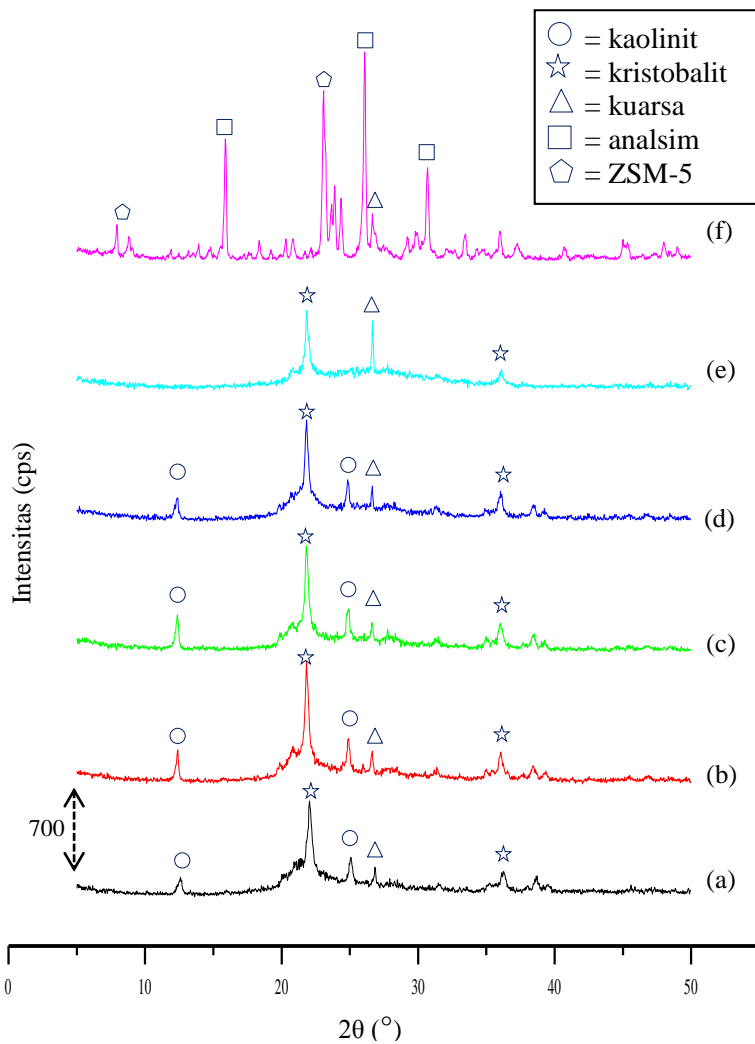


Gambar 4. 3 Pola XRD sampel rasio Si/Al = 25 dengan waktu hidrotermal (a) 3, (b) 6, (c) 9, (d) 12, (e) 24, dan (f) 48 jam.

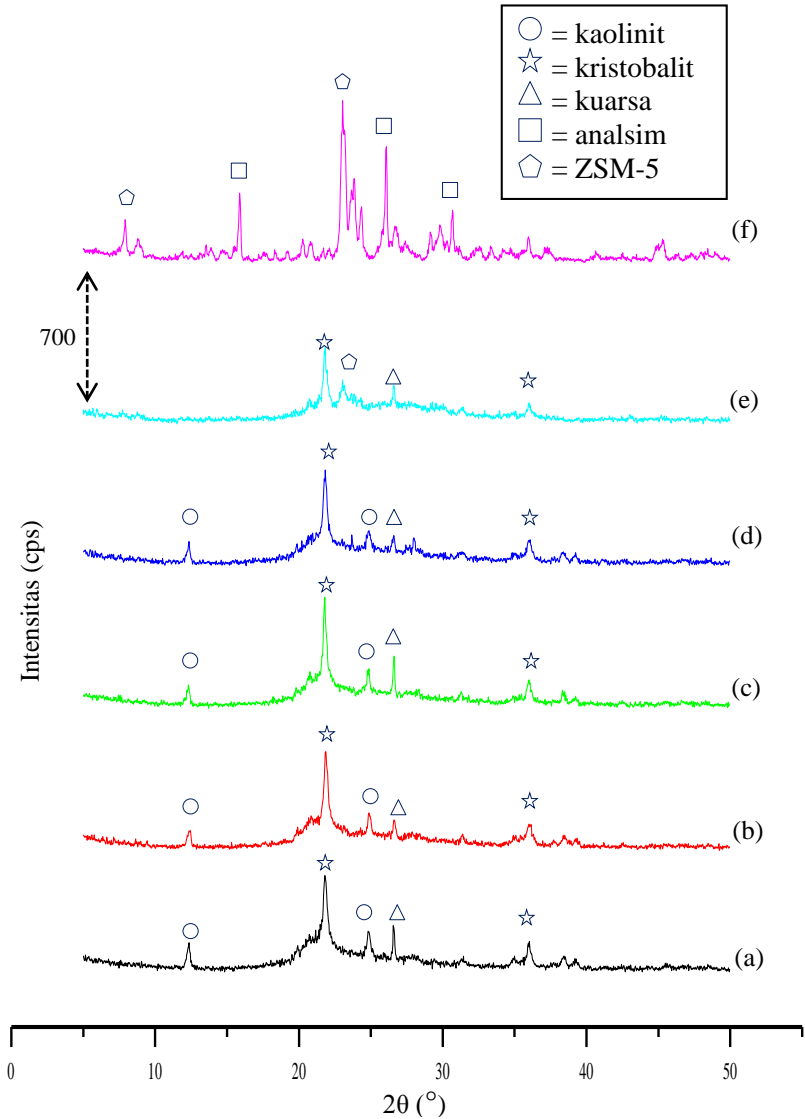
sedangkan puncak karakteristik ZSM-5 belum teramati. Setelah waktu hidrotermal 24 jam (Gambar 4.4 e), puncak pada $2\theta = 12,3^\circ$ yang merupakan karakteristik dari fasa kaolinit sudah tidak teramati. Puncak yang teramati yaitu pada $2\theta = 21,8$ dan $26,6^\circ$ yang merupakan karakteristik dari kristobalit dan kuarsa. Selanjutnya, pada waktu hidrotermal 48 jam (Gambar 4.4 f) puncak fasa kuarsa pada $2\theta = 26,6^\circ$ masih terus teramati, sedangkan intensitas puncak fasa kristobalit pada $2\theta = 21,8^\circ$ semakin menurun dibandingkan pada waktu hidrotermal 24 jam. Puncak baru juga teramati pada $2\theta = 7,9; 8,8; 15,9; 23,0-23,9; 26,1; \text{ dan } 30,6^\circ$. Puncak-puncak tersebut sesuai dengan karakteristik dari fasa analsim (ditandai dengan simbol \square) dan ZSM-5 (ditandai dengan simbol \diamond). Hal ini menandakan bahwa pada waktu hidrotermal 48 jam mulai terbentuk fasa ZSM-5, namun mengandung pengotor berupa fasa analsim yang mempunyai intensitas lebih tinggi dari fasa ZSM-5.

Berdasarkan hasil XRD seluruh sampel dengan rasio Si/Al = 37,5, fasa ZSM-5 belum terbentuk pada waktu hidrotermal 3, 6, 9, 12, dan 24 jam. Fasa kaolinit yang terkandung dalam prekursor telah larut sempurna pada waktu hidrotermal 24 jam. Pada komposisi ini, fasa ZSM-5 baru terbentuk setelah waktu hidrotermal 48 jam bersamaan dengan terbentuknya fasa lain berupa analsim, sedangkan fasa kristobalit dan kuarsa masih belum bereaksi sempurna hingga waktu hidrotermal 48 jam ini.

Hasil karakterisasi XRD untuk rasio Si/Al = 50 dengan waktu hidrotermal 3, 6, 9, 12, 24, dan 48 jam ditampilkan pada Gambar 4.5. Pada waktu hidrotermal 3, 6, 9, dan 12 jam muncul puncak pada $2\theta = 12,3; 21,8; 24,8; 26,6; \text{ dan } 36,0^\circ$. Puncak-puncak yang telah teramati pada sampel-sampel sebelumnya ini merupakan puncak karakteristik dari fasa kaolinit (ditandai dengan simbol \circ), kristobalit (ditandai dengan simbol \star), dan kuarsa (ditandai dengan simbol \triangle). Hal ini menunjukkan bahwa hingga waktu hidrotermal 12 jam fasa-fasa yang terkandung dalam prekursor masih belum bereaksi sempurna.



Gambar 4. 4 Pola XRD sampel rasio Si/Al = 37,5 dengan waktu hidrotermal (a) 3, (b) 6, (c) 9, (d) 12, (e) 24, dan (f) 48 jam.



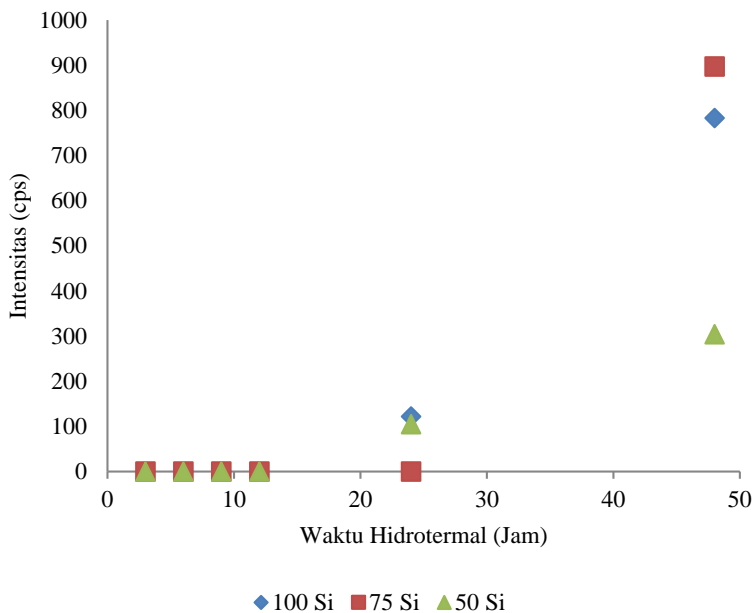
Gambar 4. 5 Pola XRD sampel rasio Si/Al = 50 dengan waktu hidrotermal (a) 3, (b) 6, (c) 9, (d) 12, (e) 24, dan (f) 48 jam.

Sintesis dengan waktu hidrotermal 24 jam menunjukkan puncak pada $2\theta=21,8$; $23,09$ dan $26,6^\circ$. Puncak yang merupakan karakteristik dari fasa kaolinit sudah tidak teramati, namun muncul puncak baru pada $2\theta=23,09^\circ$. Puncak baru tersebut merupakan karakteristik dari fasa ZSM-5 (ditandai dengan simbol \diamond). Intensitas puncak sekitar $2\theta=23,09^\circ$ mengalami peningkatan hingga waktu hidrotermal 48 jam, seperti yang ditampilkan pada Gambar 4.5 (f), namun puncak lain yang merupakan puncak pengotor berupa fasa analsim (ditandai dengan simbol \square) juga teramati setelah hidrotermal 48 jam. Berbeda dengan produk lain, intensitas fasa analsim teramati lebih rendah dari intensitas fasa ZSM-5.

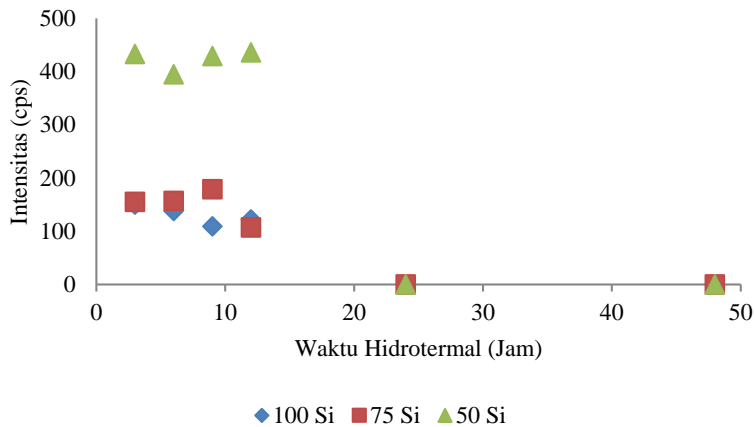
Fasa ZSM-5 belum terbentuk hingga waktu hidrotermal 3, 6, 9, dan 12 jam dengan rasio Si/Al = 50. Sampel-sampel dengan waktu hidrotermal tersebut hanya mengandung fasa kaolinit, kristobalit, dan kuarsa. Pada waktu hidrotermal 24 jam, hanya fasa kaolinit yang telah larut sempurna, sedangkan fasa kristobalit dan kuarsa belum larut sempurna hingga waktu hidrotermal 48 jam. Fasa ZSM-5 mulai terbentuk pada waktu hidrotermal 24 jam dengan intensitas yang terus meningkat hingga waktu hidrotermal 48 jam, namun setelah sintesis dengan waktu hidrotermal 48 jam fasa analsim mulai terbentuk dengan intensitas yang lebih rendah dari fasa ZSM-5.

Secara keseluruhan, sampel ZSM-5 yang diperoleh semakin murni seiring dengan meningkatnya rasio SiO_2 . Pada Gambar 4.6 menunjukkan bahwa intensitas fasa ZSM-5 semakin meningkat seiring dengan peningkatan rasio Si/Al, namun pada rasio Si/Al = 50 intensitas fasa ZSM-5 mengalami sedikit penurunan. Kelarutan fasa kaolinit pada tiap variasi komposisi molar di setiap waktu hidrotermal ditunjukkan pada Gambar 4.7. Grafik kelarutan tersebut menunjukkan bahwa fasa kaolinit larut sempurna setelah waktu hidrotermal 24 jam. Pada umumnya, intensitas fasa kaolinit semakin menurun seiring dengan meningkatnya waktu hidrotermal. Gambar 4.8 menunjukkan kelarutan dari fasa kristobalit. Pada sampel dengan rasio Si/Al = 25 fasa kristobalit telah larut sempurna setelah hidrotermal 24 jam, namun dengan rasio Si/Al = 37,5 dan 50, fasa kristobalit belum larut meskipun dengan hidrotermal selama 48 jam. Intensitas fasa kristobalit secara keseluruhan mengalami penurunan

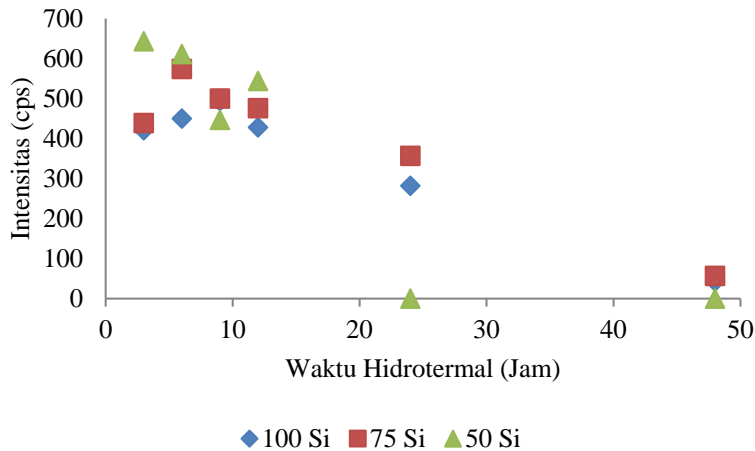
dengan bertambahnya waktu hidrotermal. Pengotor yang diketahui berupa fasa analsim mempunyai angka intensitas yang semakin menurun seiring dengan meningkatnya rasio Si/Al (Gambar 4.9). Fasa-fasa kristalin yang terbentuk ditunjukkan pada Tabel 4.1. Kristalinitas masing-masing sampel ZSM-5 yang terbentuk ditunjukkan pada Tabel 4.2.



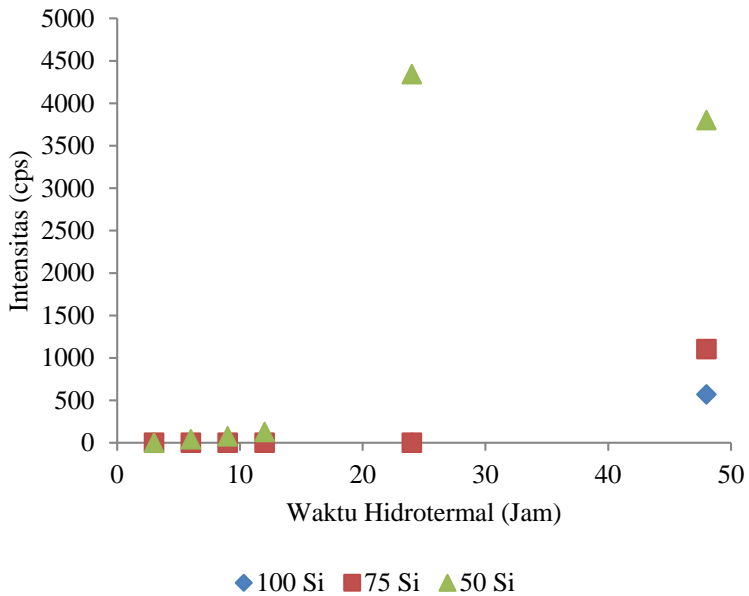
Gambar 4. 6 Grafik hubungan antara intensitas fasa ZSM-5 dengan waktu hidrotermal pada masing-masing rasio Si/Al.



Gambar 4. 7 Grafik hubungan antara intensitas fasa kaolinit dengan waktu hidrotermal pada masing-masing rasio Si/Al.



Gambar 4. 8 Grafik hubungan antara intensitas fasa kristobalit dengan waktu hidrotermal pada masing-masing rasio Si/Al.



Gambar 4. 9 Grafik hubungan antara intensitas fasa analsim dengan waktu hidrotermal pada masing-masing rasio Si/Al.

Tabel 4. 1 Fasa kristalin pada waktu kristalisasi dan rasio Si/Al yang berbeda.

No.	Waktu Kristalisasi (Jam)	Fasa		
		Si/Al = 25	Si/Al = 37,5	Si/Al = 50
1.	3	Kaolin, Kristobalit, dan Kuarsa	Kaolin, Kristobalit, dan Kuarsa	Kaolin, Kristobalit, dan Kuarsa
2.	6	Kaolin, Kristobalit, Analsim dan Kuarsa	Kaolin, Kristobalit, dan Kuarsa	Kaolin, Kristobalit, dan Kuarsa
3.	9	Kaolin, Kristobalit, Analsim dan Kuarsa	Kaolin, Kristobalit, dan Kuarsa	Kaolin, Kristobalit, dan Kuarsa
4.	12	Kaolin, Kristobalit, Analsim, dan Kuarsa	Kaolin, Kristobalit, dan Kuarsa	Kaolin, Kristobalit, dan Kuarsa
5.	24	ZSM-5, Analsim, dan Kuarsa	Kristobalit dan Kuarsa	ZSM-5, Kristobalit, dan Kuarsa
6.	48	ZSM-5, Analsim, dan Kuarsa	ZSM-5, Analsim, Kristobalit dan Kuarsa	ZSM-5, Analsim, dan Kuarsa

Tabel 4. 2 Kristalinitas (%) ZSM-5 yang terbentuk.

Sampel	2θ (°)	Intensitas	I/I_0	Kristalinitas (%)
ZSM-5 Komersial	23,14	1813 (I_0)	1	100
Si/Al = 25 (24 jam)	23,04	105,68	0,058	5,8
Si/Al = 25 (48 jam)	23,04	304,89	0,168	16,8
Si/Al = 37,5 (48 jam)	23,09	897,27	0,495	49,5
Si/Al = 50 (24 jam)	23,09	122,13	0,067	6,7
Si/Al = 50 (48 jam)	23,06	783,29	0,43	43

4.2.2 Spektroskopi Inframerah (FTIR)

Karakterisasi spektra FTIR yang menggunakan instrumen spektroskopi inframerah Shimadzu *Instrument Spectrum One 8400S* dilakukan untuk mengidentifikasi struktur dan gugus fungsi yang terkandung dalam sampel hasil sintesis. Spektra diukur pada bilangan gelombang $1400\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ untuk setiap variasi rasio Si/Al serta tiap variasi waktu hidrotermal. Puncak karakteristik dari fasa yang kemungkinan akan teramati pada karakterisasi FTIR ditampilkan pada Tabel 4.3.

Tabel 4. 3 Bilangan gelombang (cm^{-1}) karakteristik fasa kristalin.

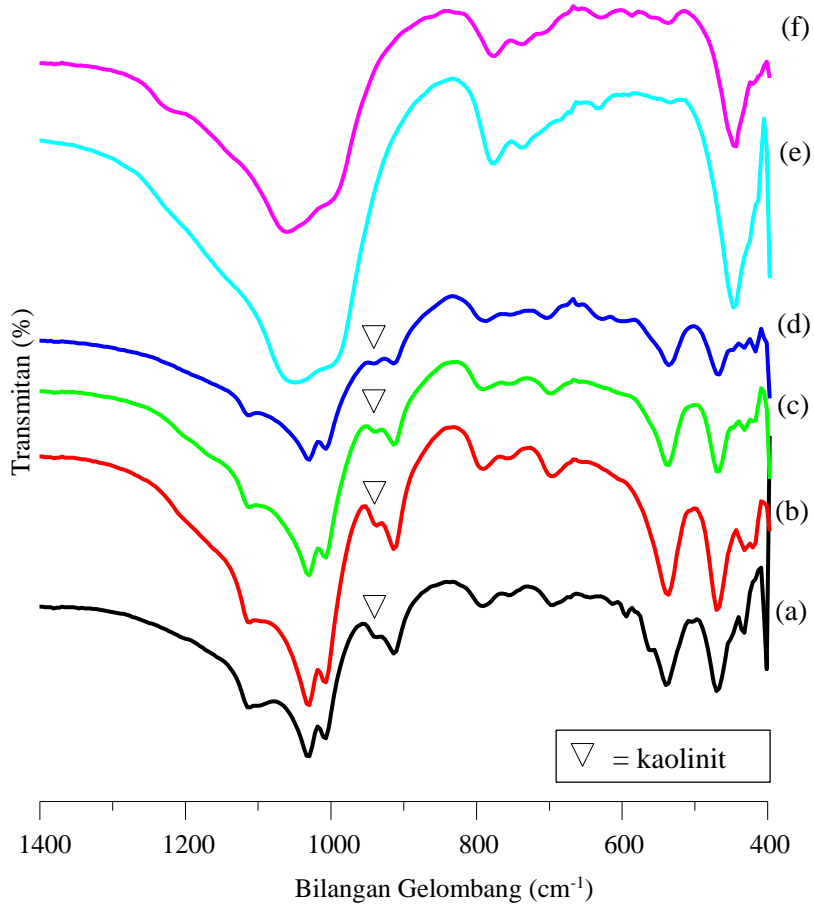
Fasa	Vibrasi	$1/\lambda\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Referensi
Kaolinit	<ul style="list-style-type: none"> - Vibrasi tekuk T-O - Vibrasi ikatan Al-O pada $\text{Al}[\text{AlO}(\text{OH})]_6$ - Vibrasi ulur simetri - Vibrasi ulur asimetri internal 	470 540 700, 754, 912, 931 1034	Lambert dkk., 1989
Kristobalit	- Vibrasi internal Si, AlO_4 tetrahedral	1100, 800, 450	Kordatos dkk., 2008
Kuarsa	- Vibrasi internal Si, AlO_4 tetrahedral	1100, 800, 450	Kordatos dkk., 2008
Analsim	<ul style="list-style-type: none"> - Vibrasi ulur simetri T-O-T - Vibrasi internal $(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4$ tetrahedral - Vibrasi eksternal tetrahedral 	445, 620, 737 937 1100	Azizi dkk., 2013
ZSM-5	<ul style="list-style-type: none"> - Vibrasi tekuk TO_4 - Struktur pentasil - Vibrasi ulur simetri eksternal Si-O-T - Vibrasi ulur asimetri internal - Vibrasi ulur asimetri eksternal Si-O-T 	450 540 cm^{-1} 782 cm^{-1} 1066 1222	Feng dkk., 2009; Naskar dkk., 2012; Dey dkk., 2013

Gambar 4.10 menunjukkan spektra FTIR untuk sampel dengan rasio Si/Al = 25 pada waktu hidrotermal 3, 6, 9, 12, 24, dan 48 jam. Spektra FTIR pada Gambar 4.10 (a) menunjukkan adanya serapan pada bilangan gelombang 470, 540, 698, 790, 914, 1006, 1029, dan 1099 cm^{-1} . Sinyal spektra IR kaolin secara jelas dihasilkan dari vibrasi Si-O, Si-O-Al, dan Al-OH. Pada bilangan gelombang 471 cm^{-1} (Si-O), 539 cm^{-1} (Si-O-Al), 699 cm^{-1} (Si-O), 792 cm^{-1} (Si-O-Al), 914 cm^{-1} (Al-OH), 1006 cm^{-1} (Si-O), 1031 cm^{-1} (Si-O), dan 1113 cm^{-1} (Si-O). Selain itu puncak serapan pada bilangan gelombang 470 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi tekuk T-O (T=Si atau Al), 540 cm^{-1} menandakan adanya vibrasi ikatan Al-O pada $\text{Al}[\text{O}(\text{OH})]_6$, 698 cm^{-1} adanya vibrasi ulur simetri, dan 1029 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur asimetri internal (Lambert dkk., 1989 dan Chandrasekhar, 1996). Puncak pada bilangan gelombang sekitar 914 cm^{-1} dapat digunakan sebagai penanda keberadaan fasa kaolinit (ditandai dengan simbol ∇) pada sintesis ZSM-5. Vibrasi pada bilangan gelombang sekitar 1100, 800, dan 450 cm^{-1} juga dapat teramati dalam silika, kuarsa, dan kristobalit (Kordatos dkk., 2008). Hal ini menunjukkan bahwa kaolin belum bereaksi sempurna pada sintesis dengan waktu hidrotermal 3 jam.

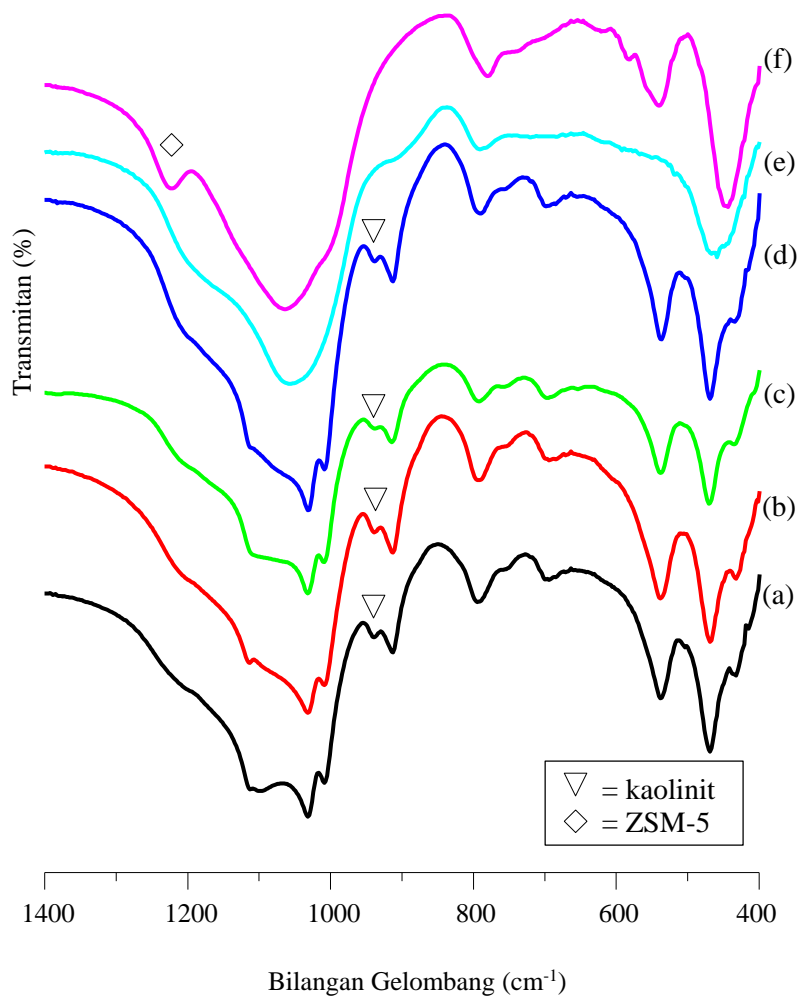
Hasil spektroskopi inframerah untuk sampel dengan waktu kristalisasi 6 jam, 9 jam, dan 12 jam (Gambar 4.10 b, c, dan d) juga menunjukkan puncak dengan serapan pada sekitar bilangan gelombang yang menjadi karakteristik dari kaolin, sedangkan waktu hidrotermal 24 jam hingga 48 jam muncul puncak pada serapan bilangan gelombang sekitar 447, 532, 586, 632, 736, 775, dan 1050 cm^{-1} . Menurut Azizi dkk. (2013) puncak yang muncul pada bilangan gelombang 737, 620, dan 445 cm^{-1} merupakan puncak karakteristik dari analsim. Puncak yang muncul pada sekitar bilangan gelombang 543 cm^{-1} dan 1219 cm^{-1} merupakan karakteristik dari ZSM-5 (Ali dkk., 2003) (ditandai dengan simbol \diamond). Hal ini menandakan bahwa analsim mulai terbentuk pada waktu hidrotermal 24 jam, sedangkan fasa ZSM-5 tidak terbentuk pada sampel dengan rasio Si/Al = 25 di setiap waktu hidrotermalnya. Fasa analsim yang teridentifikasi oleh karakterisasi XRD pada sampel dengan waktu hidrotermal 6, 9, dan 12 jam tidak teramati pada karakterisasi FTIR, begitu pula dengan

fasa ZSM-5 pada sampel dengan waktu hidrotermal 48 jam yang teramati oleh karakterisasi XRD namun tidak teramati oleh karakterisasi FTIR.

Hasil spektroskopi inframerah untuk sampel dengan rasio Si/Al = 37,5 pada Gambar 4.11 menunjukkan hasil yang berbeda dari sampel sebelumnya. Produk yang dihasilkan dengan waktu hidrotermal 3, 6, 9, dan 12 jam menunjukkan puncak pada bilangan gelombang sekitar 430, 470, 550, 792, 912, 1007, dan 1030 cm^{-1} . Sampel dengan waktu hidrotermal 24 jam menghasilkan puncak pada serapan bilangan gelombang sekitar 466, 790, dan 1056 cm^{-1} . Hal ini menunjukkan bahwa dalam sampel waktu hidrotermal 3-12 jam mengandung fasa kaolin (ditandai dengan simbol ∇) sedangkan pada sampel dengan waktu hidrotermal 24 jam puncak karakteristik kaolin sudah tidak teramati dan dapat dikatakan kaolin sudah bereaksi sempurna. Hasil sintesis dengan waktu hidrotermal 48 jam menunjukkan adanya puncak baru pada sekitar bilangan gelombang 443, 540, 624, 779, 1064, dan 1222 cm^{-1} . Beberapa penelitian tentang ZSM-5 menyatakan bahwa spektra FTIR fasa ZSM-5 muncul pada bilangan gelombang 450 cm^{-1} (vibrasi tekuk TO_4 (T=Si atau Al)), 540 cm^{-1} (struktur pentasil), 782 cm^{-1} (vibrasi ulur asimetri eksternal Si-O-T), 1066 cm^{-1} (vibrasi ulur asimetri internal), dan puncak sensitif pada 1222 cm^{-1} (vibrasi ulur asimetri eksternal Si-O-T) (Feng dkk., 2009; Naskar dkk., 2012; Dey dkk., 2013). Berdasarkan referensi tersebut dapat disimpulkan bahwa fasa ZSM-5 (ditandai dengan simbol \diamond) terbentuk pada sintesis dengan waktu hidrotermal 48 jam. Hasil karakterisasi FTIR untuk sampel dengan rasio Si/Al = 37,5 ini sesuai dengan hasil karakterisasi menggunakan XRD.



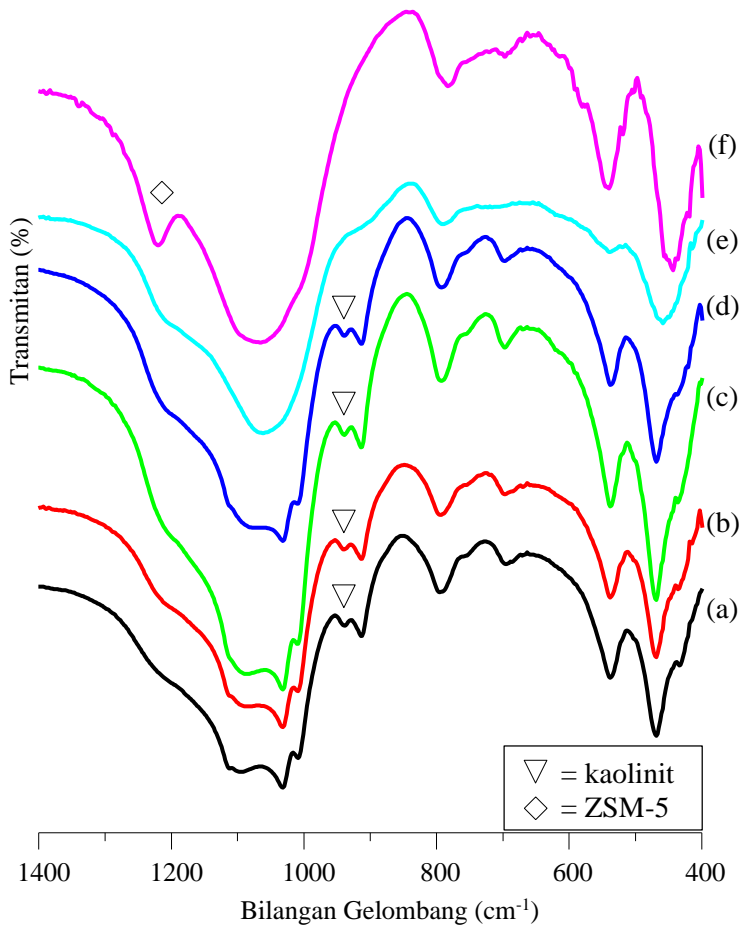
Gambar 4. 10 Spektra FTIR dari sampel ZSM-5 dengan rasio Si/Al = 25 pada waktu hidrotermal (a) 3, (b) 6, (c) 9, (d) 12, (e) 24, dan (f) 48 jam.



Gambar 4. 11 Spektra FTIR dari sampel ZSM-5 dengan rasio Si/Al = 25 pada waktu hidrotermal (a) 3, (b) 6, (c) 9, (d) 12, (e) 24, dan (f) 48 jam.

Gambar 4.12 adalah spektra FTIR sampel hasil sintesis dengan rasio Si/Al = 50 dengan waktu hidrotermal 3, 6, 9, 12, 24, dan 48 jam. Sampel dengan waktu hidrotermal 3, 6, 9, dan 12 jam (Gambar 4.12 a, b, c dan d) menunjukkan puncak pada serapan bilangan gelombang sekitar 468, 538, 694, 794, 914, 939, 1008, 1031, dan 1080 cm^{-1} . Berdasarkan identifikasi spektra tersebut dapat diketahui bahwa fasa kaolinit (ditandai dengan simbol ∇) masih terkandung dalam sampel-sampel tersebut. Pada spektra sampel dengan waktu hidrotermal 24 jam puncak yang muncul hanya pada serapan bilangan gelombang sekitar 459, 538, 709, 790, dan 1062 cm^{-1} (Gambar 4.12 e). Puncak pada serapan 914 dan 939 cm^{-1} sudah tidak teramati pada sampel tersebut. Hal ini menandakan fasa kaolinit sudah terlarut sempurna sehingga tidak adanya ikatan Al-OH dari vibrasi ulur gugus hidroksil serta vibrasi ulur dari $\text{Al}(\text{O}(\text{OH}))_6$ oktahedra yang biasanya terdapat dalam kaolin (Feng dkk., 2009). Sementara itu, puncak spesifik fasa ZSM-5 juga masih belum teramati pada waktu hidrotermal 24 jam. Fasa ZSM-5 yang teramati oleh karakterisasi XRD pada sampel 24 jam tidak teramati oleh karakterisasi FTIR.

Pada spektra sampel waktu hidrotermal 48 jam, puncak yang muncul pada sekitar bilangan gelombang 418, 435, 443, 540, 696, 783, 1064, dan 1220 cm^{-1} . Puncak pada serapan bilangan gelombang sekitar 540 cm^{-1} mengindikasikan adanya struktur pentasil yang merupakan karakteristik dari struktur zeolit tipe MFI, dimana puncak tersebut tidak teramati dalam silika amorf, sedangkan pada bilangan gelombang sekitar 1220 cm^{-1} menandakan adanya vibrasi ulur asimetri eksternal antara TO_4 tetrahedral. Kedua pita tersebut merupakan puncak sensitif dari fasa ZSM-5 (Khatamian dan Irani, 2009). Hal ini menunjukkan bahwa pada sampel waktu hidrotermal 48 jam (Gambar 4.12 f) sudah terbentuk fasa ZSM-5 (ditandai dengan simbol \diamond), namun pengotor berupa fasa analsim juga mulai terbentuk pada waktu hidrotermal 48 jam yang ditandai dengan munculnya puncak pada serapan bilangan gelombang 443 cm^{-1} yang merupakan salah satu puncak sensitif dari analsim (Azizi dkk., 2013), namun puncak tersebut tidak terlihat begitu jelas pada spektra FTIR. Hasil ini didukung oleh hasil karakterisasi XRD.



Gambar 4. 12 Spektra FTIR dari sampel ZSM-5 dengan rasio Si/Al = 50 pada waktu hidrotermal (a) 3, (b) 6, (c) 9, (d) 12, (e) 24, dan (f) 48 jam.

Tabel 4.4 menunjukkan bilangan gelombang spektra inframerah dari sampel hasil sintesis pada rasio Si/Al yang berbeda di setiap waktu hidrotermal. Beberapa spektra menunjukkan hasil yang berbeda dengan hasil karakterisasi sampel dengan XRD. Menurut Khatamian dan Irani (2009), ZSM-5 memiliki puncak pada bilangan gelombang 450, 542, 790, 1080, dan 1225 cm^{-1} , namun kaolin juga mempunyai puncak karakteristik pada bilangan gelombang sekitar 430 dan 540 cm^{-1} . Berdasarkan penelitian tersebut, untuk mengetahui pembentukan fasa ZSM-5 puncak yang diamati adalah pada bilangan gelombang sekitar 1225 cm^{-1} . Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa berdasarkan karakterisasi FTIR ZSM-5 terbentuk pada waktu hidrotermal 48 jam, baik pada rasio Si/Al = 37,5 maupun 50.

Tabel 4. 4 Bilangan gelombang (cm^{-1}) spektra inframerah sampel hasil sintesis dengan variasi rasio Si/Al dan waktu hidrotermal.

Sampel		Vibrasi Ulur Asimetri		Vibrasi Ulur Simetri	Struktur Pentasil	Vibrasi Tekuk T-O
		Eksternal	Internal			
Si/Al = 25	3 jam	-	1029	698, 790, 914	540	470
	6 jam	-	1029	698, 790, 914	536	470
	9 jam	-	1029	698, 790, 914	536	432, 470
	12 jam	-	1029	702, 786, 914	536	466
	24 jam	-	1049	775	532	447
	48 jam	-	1060	775	536	443
Si/Al = 37,5	3 jam	-	1031	698, 792, 912	538	432, 468
	6 jam	-	1031	694, 792, 912	538	432, 468
	9 jam	-	1031	696, 792, 914	538	433, 470
	12 jam	-	1031	698, 788, 912	536	433, 468
	24 jam	-	1056	790	-	466
	48 jam	1222	1064	779	540	443
Si/Al = 50	3 jam	-	1031	694, 794, 912	538	468
	6 jam	-	1031	696, 794, 914	538	468
	9 jam	-	1031	696, 792, 914	538	468
	12 jam	-	1031	698, 792, 914	538	468
	24 jam	-	1062	790	538	459
	48 jam	1220	1064	783	540	435

“Halaman ini sengaja dikosongkan.”

BAB V

KESIMPULAN

5.1 Kesimpulan

Sintesis ZSM-5 dari kaolin Bangka dan abu sekam padi dapat dilakukan dengan metode hidrotermal. Berdasarkan hasil karakterisasi dengan difraksi sinar-X dan spektroskopi inframerah, rasio Si/Al mempengaruhi kristalinitas dan pembentukan fasa analsim sebagai pengotor. Kristalinitas optimum didapatkan dari sampel dengan rasio Si/Al = 37,5. Kristalinitas ZSM-5 meningkat seiring dengan meningkatnya rasio Si/Al.

5.2 Saran

Pada penelitian selanjutnya yang berkaitan tentang sintesis ZSM-5 berbahan dasar kaolin Bangka dan abu sekam padi menggunakan template TPAOH disarankan untuk melakukan variasi rasio Si/Al diatas 50 (komposisi molar $\text{SiO}_2=100$) agar pengaruh terhadap kristalinitas ZSM-5 diketahui secara lebih detail dan dapat pula digunakan untuk mengetahui rasio Si/Al yang optimum.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Adamis, Z., & Williams, R. (2005). *Bentonite, kaolin, and selected clay minerals*. World Health Organization, Geneva.
- Akolekar, D., Chafee, A., & Howe, R. (1997). The Transformation of Kaolin to Low-silica X Zeolite. *Department of Applied Chemistry*, 19, 359-365.
- Ali, I., Hassan, A., Shaaban, S., & Soliman, K. (2011). Synthesis and Characterization of ZSM-5 Zeolite from Rice Husk Ash and Their Adsorption of Pb^{2+} onto Modified and Surfactant-Modified Zeolite. *Separation and Purification Technology*, 83, 38-44.
- Ali, M., Brisdon, B., & Thomas, W. (2003). Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of ZSM-5 Zeolites Having Variable Silicon-to-Aluminum Ratios. *Applied Catalysis A: General*, 252, 149-162.
- Armaroli, T., Simon, L., Digne, M., Montanari, T., Bevilacqua, M., Valtchev, V., et al. (2006). Effect of Crystal Sized and Si/Al Ratio on The Surface Properties of H-ZSM-5 Zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 306, 78-84.
- Auerbach, S. M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. (2003). *Handbook of Zeolite Science and Technology*. Marcel Dekker, Inc, New York.
- Azizi, S., Daghigh, A., & Abrishamkar, M. (2013). Phase Transformation of Zeolite P to Y and Analcime Zeolites due to Changing the Time and Temperature. *Journal Spectroscopy*.

- Bakri. (2008). Komponen kimia dan fisik abu sekam padi sebagai SCM untuk pembuatan komposit semen. *Jurnal Perennial*, 5, 9-15.
- Bariyah, U. (2014). *Pengaruh rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pada sintesis ZSM-5 dan aktivitas katalitiknya untuk reaksi esterifikasi*. Thesis Kimia ITS, Surabaya.
- Barrer, R. (1981). Zeolites and their synthesis. *Zeolites*, 1, 130-140.
- Berck, D. (1974). *Zeolite Molecular Sieves*. John Wiley & Sons Inc, USA.
- Bouzoubaâ, N., & Fournier, B. (2001). Concrete Incorporating Rice-Husk Ash: Compressive Strength and Chloride-Ion Penetrability. *Materials Technology Laboratory*, 5, 1-16.
- Byrappa, K., & Yoshimura, M. (2001). Hydrothermal Synthesis and Growth of Zeolites. In *Handbook Of Hydrothermal Technology*. University of Mysore Manasagangotri Mysore. India & Tokyo Institute of Technology Yokohama. Japan.
- Cejka, J., Bekkum, H., Corma, A., & Schuth, F. (2007). *Introduction to Zeolite Science and Practice: Third Revised Edition*. Elsevier, Amsterdam.
- Cejka, J., Corma, A., & Zones, S. (2010). *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Chandrasekhar, S. (1996). Influence of Metakaolinization Temperature on the Formation of Zeolite 4A from Kaolin. *Clay Minerals*, 31, 253-261.

- Chandrasekhar, S., & Pramada, P. (1999). Investigation on the Synthesis of Zeolites NaX from Kerala Kaolin. *Journal of Porous Materials*, 6, 283-297.
- Chareonpanich, M., Namto, T., Kongkachuichay, P., & Limtrakul, J. (2004). Synthesis of ZSM-5 Zeolite from Lignite Fly Ash and Rice Husk Ash. *Fuel Processing Technology*, 85, 1623-1634.
- Cheng, Y., Wang, L.-J., Li, J.-S., Yang, Y.-C., & Sun, X.-Y. (2005). Preparation and characterization of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template. *Materials Letters*, 59, 3427-3430.
- Chester, A. W., & Derouane, E. G. (2009). *Zeolite Characterization and Catalysis: A Tutorial*. Springer, London.
- Chester, W., & Derouane, G. (2001). *Zeolite Characterization and Catalysis*.: Springer Dordrecht Heidelberg London, New York.
- Cristobal, A., Castello, R., Luengo, M., & Vizcayno, C. (2010). Zeolites Prepared from Calcined and Mechanically Modified Kaolins: A Comparative Study. *Applied Clay Science*, 49, 239-246.
- Cundy, C., & Cox, P. (2005). The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82, 1-78.
- Cundy, C., Henry, M., & Plaisted, R. (1995). Investigation of Na, TPA-ZSM-5 Zeolite Synthesis by Chemical Methods. *Zeolites*, 15, 342-352.

- Della, V., Kuhn, I., & Hotza, D. (2002). Rice Husk Ash as an Alternate Source for Active Silica Production. *Materials Letters*, 57, 818-821.
- Dey, K., Ghosh, S., & Naskar, M. (2013). Organic Template-free Synthesis of ZSM-5 Zeolite Particles Using Rice Husk Ash as Silica Source. *Ceramics International*, 39, 2153-2157.
- Dougherty, J., Iton, L., & White, J. (1995). Room Temperature aging of ZSM-5 Preparation Detected by Small Angle X-ray and Neutron Scattering and NMR Spectroscopy. *Zeolites*, 15, 640-649.
- Ewing, G. (1985). *Instrumental Methods of Chemical Analysis*. McGraw-Hill, USA.
- Feng, H., Li, C., & Shan, H. (2009). In-situ synthesis and catalytic activity of ZSM-5 zeolite. *Applied Clay Science*, 42, 439-445.
- Fouad, O., Mohamed, R., Hassan, M., & Ibrahim, I. (2006). Effect of Template Type and Template/silica Mole Ratio on The Crystallinity of Synthesized Nanosized ZSM-5. *Catalysis Today*, 116, 82-87.
- Gates, B. (1992). *Catalytic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Goncalves, M., Dimitrov, L., Jordao, M., Wallau, M., & Gonzalez, E. (2008). Synthesis of Mesoporous ZSM-5 by Crystallization of Aged Gels in the Presence of Cethylmethylammonium Cations. *Catalyst Today*, 133-135, 69-79.

- Gougazeh, M., & Buhl, J. (2013). Synthesis and Characterization of Zeolite A by Hydrothermal Transformation of Natural Jordanian Kaolin. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*.
- Hirscher, M. (2009). *Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage*. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Germany.
- Holmes, S. M., Alomair, A. A., & Kovo, A. S. (2012). The direct synthesis of pure zeolite-A using 'virgin' Kaolin. *RSC Advances*, 2, 11491-11494.
- Houssin, C. J. (2003). *Nanoparticles in Zeolite Synthesis*. Eindhoven University of Technology, Amsterdam.
- Ilic, B., Mitrovic, A., & Milicic, L. (2010). *Thermal Treatment of Kaolin Clay to Obtain Metakaolin*. Institute for Testing of Materials, Belgrade, Serbia.
- Jacobs, P., & Marten, J. (1987). *Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolite: Studies in Surface and Catalysis*. Elsevier Science Publisher, Amsterdam.
- Johnson, E., & Arshad, S. E. (2014). Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review. *Applied Clay Science* 97-98, 215-221.
- Karimi, R., Baati, B., Aghdam, N., Ejternaee, M., & Babaluo, A. (2012). Studies of the Effects of Synthesis Parameters on ZSM-5 Nanocrystalline Material During Template-Hydrothermal Synthesis in the Presence of Chelating Agent. *Powder Technology*, 229, 229-236.
- Khatamian, M., & Irani, M. (2009). Preparation and Characterization of Nanosized ZSM-5 Zeolite Using

Kaolin and Investigation of Kaolin Content Crystallization Time and Temperature Change on the Size and Crystallinity of Products. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 6, 187-194.

Kordatos, K., Gavela, S., Ntziouni, A., Pistiolas, K., Kyritsi, A., & Rigopoulou, V. (2008). Synthesis of highly siliceous ZSM-5 zeolite using silica from rice husk ash. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115, 189-196.

Kovo, A., Hernandez, O., & Holmes, S. (2009). Synthesis and characterization of zeolite Y and ZSM-5 from Nigerian Ahoko Kaolin using a novel, lower temperature, metakaolinization technique. *Journal of Materials Chemistry*, 19, 6207-6212.

Krishnarao, R., Subrahmanyam, J., & Kumar, T. (2001). Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash. *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 99-104.

Kulkarni, S., Shilarkar, V., Kotasthane, A., R.B., B., & Ratnasamy, P. (1982). Studies in the synthesis of ZSM-5 zeolites. *Zeolites*, 2, 313-318.

Kulprathipanja, S. (2010). *Zeolites in industrial separation and catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Lambert, J., Millman, W., & Fripiat, J. (1989). Revisiting Kaolinite Dehydroxylation: A Si-29 and Al-27 MAS NMR Study. *Journal of American Chemical Society*, 111, 3517-3522.

Lanning, F. (1963). Silicon in Rice. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 11, 435.

- Mostafa, M., Rao, K., Harum, H., Basahel, S., & El-Maksod, I. (2013). Synthesis and Characterization of Partially Crystalline Nanosized ZSM-5 Zeolites. *Ceramics International*, 39, 683-689.
- Naskar, M. K., Kundu, D., & Chatterjee, M. (2012). A Facile Hydrothermal Conversion of Rice Husk Ash to ZSM-5 Zeolite Powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 95, 925-930.
- Panpa, W., & Jinawath, S. (2009). Synthesis of ZSM-5 zeolite and silicalite from rice husk ash. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90, 389-394.
- Petushkov, A., Yoon, S., & Larsen, S. C. (2011). Synthesis of Hierarchical Nanocrystalline ZSM-5 with Controlled Particlesize and Mesoporosity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 137, 92-100.
- Prasad, M., Reid, K., & Murray, H. (1991). Kaolin: Processing, properties and applications. *Applied Clay Science*, 6, 87-119.
- Prasad, Y. S., Bakhshi, N. N., Mathews, J. F., & Eager, R. L. (1986). Catalytic Conversion of Canola Oil to Fuel and Chemical Feedstock, Part I. Effect of Process Condition on the Performance of ZSM-5 Catalyst. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64, 278-284.
- Prasetyoko, D., Ayunanda, N., Fansuri, H., Hartanto, D., & Ramli, Z. (2012). Transformation of Rice Husk Ash in the Synthesis of ZSM-5 Without Organic Template. *Department of Chemistry*, 44, 250-262.

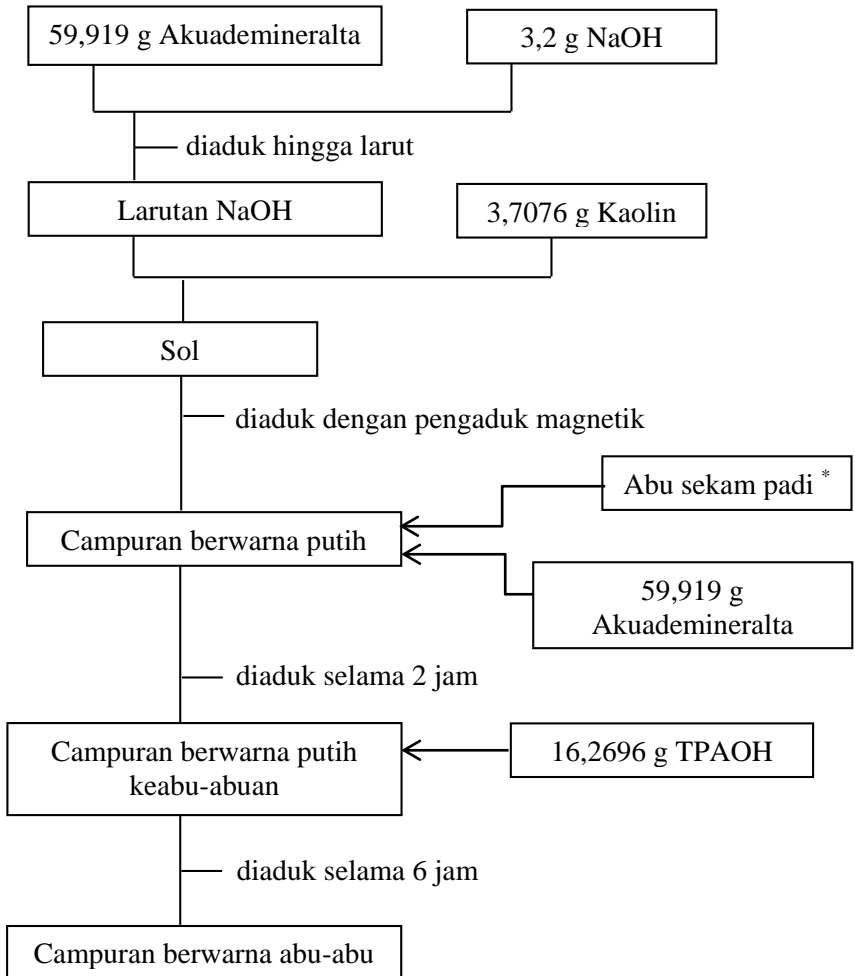
- Putro, A., & Prasetyoko, D. (2007). Abu Sekam Padi sebagai Sumber Silika pada Sintesis Zeolit ZSM-5 Tanpa Menggunakan Templat Organik. *Akta Kiminda*, 3, 33-36.
- Qiang, L., Ying, Z., Zhijun, C., Wei, G., & Lishan, C. (2010). Influence of synthesis parameters on the crystallinity and Si/Al ratio of NaY zeolite synthesized from kaolin. *Petroleum Science.*, 7, 403-409.
- Rahimi, N., & Karimzadeh, R. (2011). Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. *Applied Catalysis A: General*, 398, 1-17.
- Romannikov, V., Mastikhin, V., Hočevár, S., & Držaj, B. (1983). Laws observed in the synthesis of zeolites having the structure of ZSM-5 and varying chemical composition. *Zeolites*, 3, 311-320.
- Rustam. (2013). *Direct Synthesis of ZSM-5 from Kaolin the Presence of TPABr and TPAOH as Organic Templates*. Thesis Kimia ITS, Surabaya.
- Sang, S., Chang, F., Liu, Z., He, C., He, Y., & Xu, L. (2004). Difference of ZSM-5 Zeolites Synthesized with Various Templates. *Catalysis Today*, 93-95, 729-734.
- Serrano, D., Aguado, J., Escola, J., Perai, A., Morales, G., & Abella, E. (2011). Synthesis of Hierarchical ZSM-5 by Silanization and Alkoxylation of Protozeolitic Units. *Catalysis Today*, 168, 86-95.
- Sharma, N., Williams, W., & Zangvil, A. (1984). Formation and structure of silicon carbide whiskers from rice hulls. *Journal of the American Ceramic Society*, 67, 715-720.

- Shirazi, L., Jamshidi, E., & Ghasemi, M. (2008). The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size. *Crystal Research and Technology*, 43, 1300-1306.
- Shukla, D. B., & Pandya, V. P. (1989). Estimation of Crystalline Phase in ZSM-5 Zeolites by Infrared Spectroscopy. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 44, 147-154.
- Sibilia, P. (1996). *Guide to Material Characterization and Chemical Analysis, 2nd Edition*. John Willey-VCH, New York.
- Skoog, D., Holler, F., & Nieman, T. (1998). *Principles of Instrumental Analysis*. (2nd ed.). Saunders College Publishing, Philadelphia.
- Smart, L., & Moore, E. (1993). *Solid State Chemistry. First Edition*. Chapman and Hall University and Professional Division, London.
- Thayer, T. A., Bagby, M. D., Moore, R. N., & DeAngelis, R. J. (1995). X-ray diffraction of nitinol orthodontic arch wires. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, 107, 604-612.
- Treacy, M., & Higgins, J. (2001). *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. Elsevier, Amsterdam.
- Valchev, I., Lasheva, V., Tzolov, T., & Josifov, N. (2009). Silica Products from Rice Hulls. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 44, 257-261.
- Vempati, R. (2002). ZSM-5 made from Siliceous Ash. *United State Patent 6.368.571 B1*.

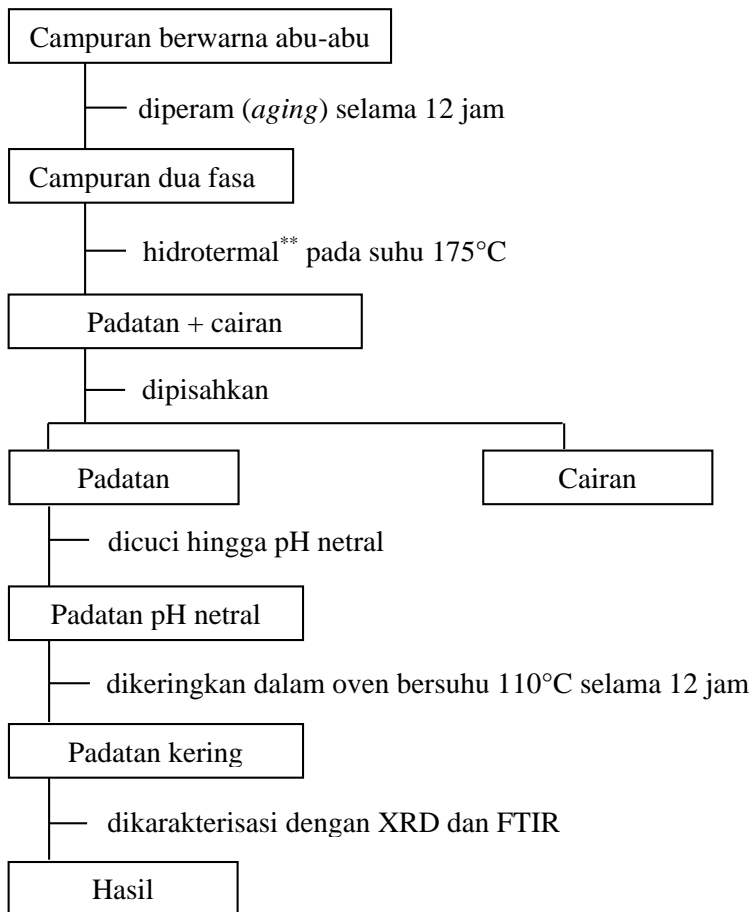
- Vempati, R., Borade, R., Hedge, R., & Komarneni, S. (2006). Template free ZSM-5 from siliceous rice hull ash with varying C contents. *Microporous and Mesoporous Materials*, 93, 134-140.
- Wang, P., Shen, B., Shen, D., Peng, T., & Gao, j. (2007). Synthesis of ZSM-5 Zeolite from Expanded Perlite/Kaolin and its Catalytic Performance for FCC Baptha Aromatization. *Catalysis Communications*, 8, 1452-1456.
- Wei, Y., Hu, M., & Peng, Y. (2010). Thermal Enrichment and Speciation of Copper in Rice Husk Ashes. *Journal of Hazardous Materials*, 184, 805-811.
- Weitkamp, J., & Puppe, L. (1999). *Catalysis and Zeolites*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Zahrina, I., Yelmida, & Akbar, F. (2012). Sintesis ZSM-5 dari Fly Ash Sawit Sebagai Sumber Silika dengan Variasi Nisbah Molar Si/Al dan Temperatur Sintesis. *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan*, 9, 94-99.

LAMPIRAN

LAMPIRAN 1 Sintesis ZSM-5



* variasi massa abu sekam padi = 10,9291; 17,3206; dan 23,7121g

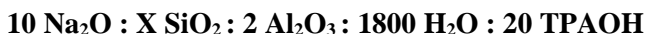


** variasi waktu hidrotermal = 3, 6, 9, 12, 24, dan 48 jam.

LAMPIRAN 2 : PERHITUNGAN

Perhitungan Komposisi Molar Larutan pada Sintesis ZSM-5

- Bahan yang digunakan dalam sintesis ZSM-5 ini antara lain:
 - NaOH
 - Kaolin Bangka
 - Abu sekam padi
 - Akuademineralta
 - TPAOH
- Komposisi pada masing-masing bahan tersebut:
 - Kaolin Bangka
Terdiri dari : $\text{Al}_2\text{O}_3 = 22\%$
 $\text{SiO}_2 = 47\%$
 - Abu sekam padi
Terdiri dari : $\text{SiO}_2 = 94\%$
 - TPAOH
Terdiri dari : $\text{TPA}^+ = 40\%$
 $\text{H}_2\text{O} = 60\%$
- Perbandingan komposisi molar dari ZSM-5:



Dimana X adalah variasi molar dari SiO_2 yaitu 50, 75, dan 100. Karena keterbatasan bahan dan penyesuaian alat maka komposisi molar ini dibagi dengan 250 dan diperoleh komposisi seperti berikut:

- $0,04\text{Na}_2\text{O} : 0,2\text{SiO}_2 : 0,008\text{Al}_2\text{O}_3 : 7,2\text{H}_2\text{O} : 0,08\text{TPAOH}$
- $0,04\text{Na}_2\text{O} : 0,3\text{SiO}_2 : 0,008\text{Al}_2\text{O}_3 : 7,2\text{H}_2\text{O} : 0,08\text{TPAOH}$
- $0,04\text{Na}_2\text{O} : 0,4\text{SiO}_2 : 0,008\text{Al}_2\text{O}_3 : 7,2\text{H}_2\text{O} : 0,08\text{TPAOH}$

- Perhitungan massa yang dibutuhkan pada masing-masing bahan yaitu:

- **0,008 mol Al_2O_3**

Massa Al_2O_3 yang dibutuhkan:

$$0,008 \text{ mol} \times 101,96 \text{ g/mol} = 0,8157 \text{ g}$$

Persentase Al_2O_3 dalam kaolin Bangka = 22%

Maka massa kaolin Bangka yang dibutuhkan :

$$\frac{\text{massa } \text{Al}_2\text{O}_3}{22\%} = \frac{0,8157 \text{ g}}{22\%} = 0,8157 \times \frac{100}{22} = \mathbf{3,7077 \text{ g}}$$

- **0,2 mol SiO_2**

Massa SiO_2 yang dibutuhkan:

$$0,2 \text{ mol} \times 60,08 \text{ g/mol} = 12,016 \text{ g}$$

Persentase SiO_2 dalam kaolin Bangka = 47%

Maka massa SiO_2 dalam kaolin Bangka:

$$47\% \times \text{massa kaolin} = 47\% \times 3,7077 \text{ g} = 1,7426 \text{ g}$$

Sehingga massa SiO_2 yang diperlukan dari abu sekam padi:

Massa total SiO_2 - massa SiO_2 dalam kaolin

$$= 12,016 \text{ g} - 1,7426 \text{ g} = 10,2734 \text{ g}$$

Persentase SiO_2 dalam abu sekam padi = 94%

Maka massa abu sekam padi yang diperlukan:

$$\frac{\text{massa } \text{SiO}_2}{94\%} = \frac{10,2734 \text{ g}}{94\%} = 10,2734 \times \frac{100}{94} = \mathbf{10,9291 \text{ g}}$$

- **0,08 mol TPAOH**

Massa TPAOH yang dibutuhkan

$$= 0,08 \text{ mol} \times 266 \text{ g/mol} = \mathbf{16,2696 \text{ g}}$$

Persentase TPA^+ dalam air = 40%

$$40\% \times 16,2696 \text{ g} = 6,5078 \text{ g}$$

Massa air dalam TPAOH = 60%

$$60\% \times 16,2696 \text{ g} = 9,7618 \text{ g}$$

- **7,2 mol H₂O**

Massa H₂O yang dibutuhkan:

$$7,2 \text{ mol} \times 18 \text{ g/mol} = 129,6 \text{ g}$$

Massa H₂O yang perlu ditambahkan:

Massa total H₂O – massa H₂O dalam TPAOH

$$129,6 \text{ g} - 9,7618 \text{ g} = \mathbf{119,8382 \text{ g}}$$

- **0,04 mol Na₂O**

Dalam penelitian ini digunakan NaOH dengan korelasi jumlah mol ion Na⁺.

Maka massa NaOH yang diperlukan:

$$2 \times 0,04 \text{ mol} \times 40 \text{ g/mol} = \mathbf{3,2 \text{ g}}$$

Total jumlah bahan yang masuk ke dalam autoclaf

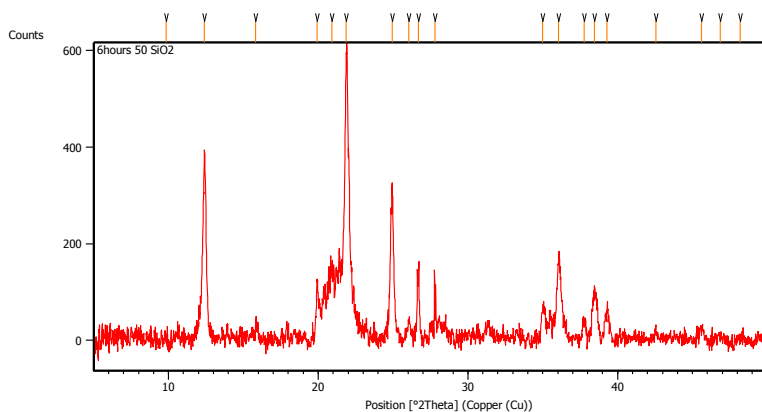
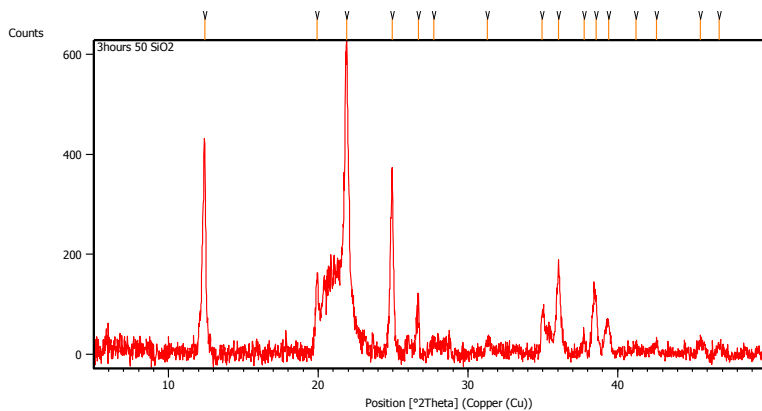
Bahan	50 SiO ₂	75 SiO ₂	100 SiO ₂
Kaolin	3,7077	3,7077	3,7077
Abu sekam padi	10,9291	17,3206	23,7121
Akuademineralta (H ₂ O)	119,8382	119,8382	119,8382
NaOH	3,2	3,2	3,2
TPAOH	16,2696	16,2696	16,2696
Jumlah	153,9446	160,3361	166,7276

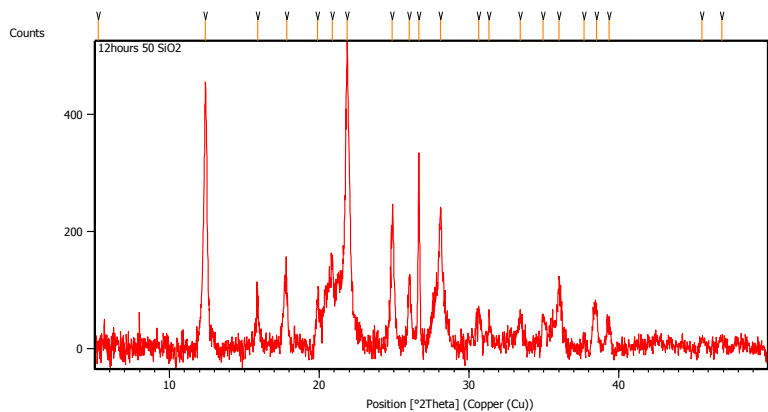
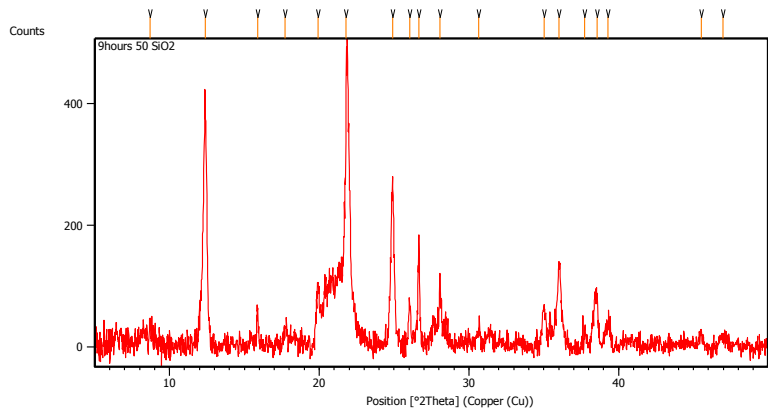
LAMPIRAN 3

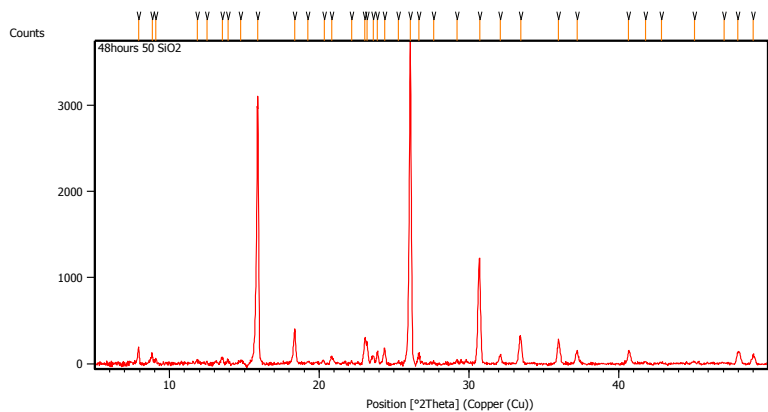
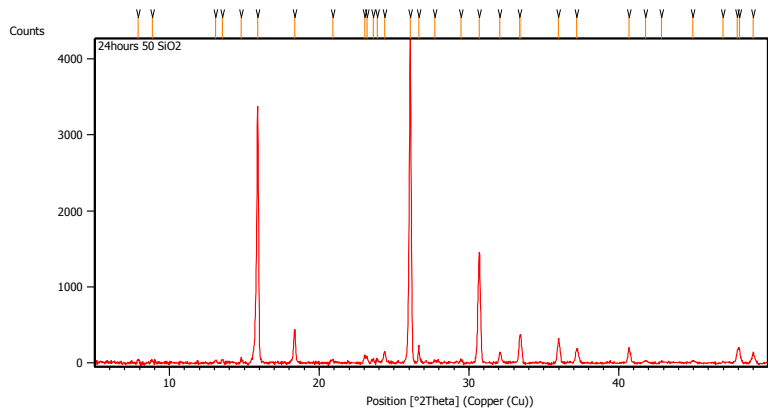
DATA KARAKTERISASI

1. Data XRD

- a. Komposisi molar 50 SiO_2 dengan waktu hidrotermal berturut-turut 3, 6, 9, 12, 24, dan 48 jam.



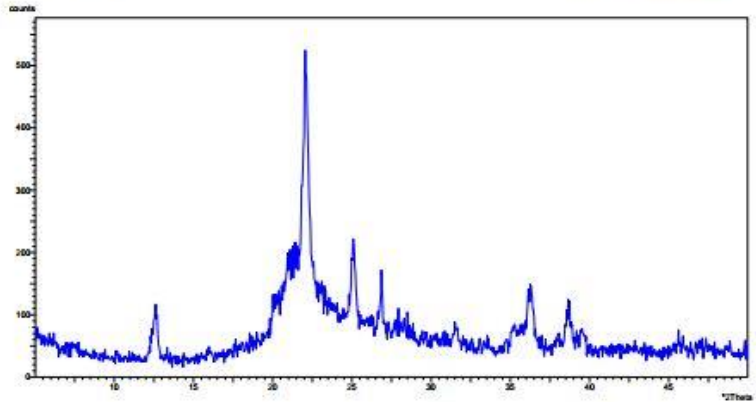




- b. Komposisi molar 75 SiO₂ dengan waktu hidrotermal berturut-turut 3, 6, 9, 12, 24, dan 48 jam.

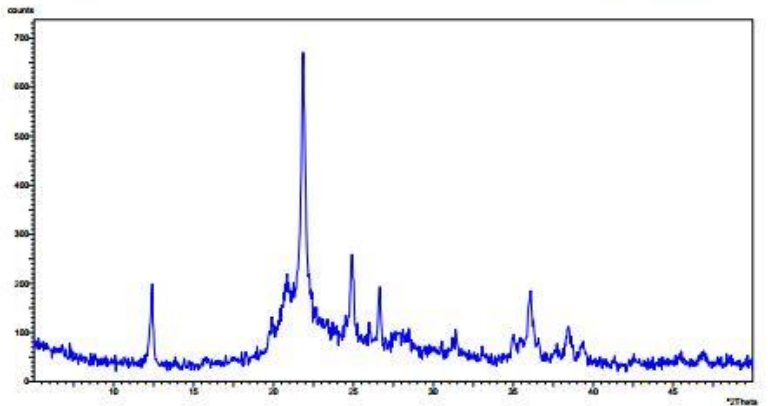
X'Pert Graphics & Identify
Graph: zsm5-75-3h

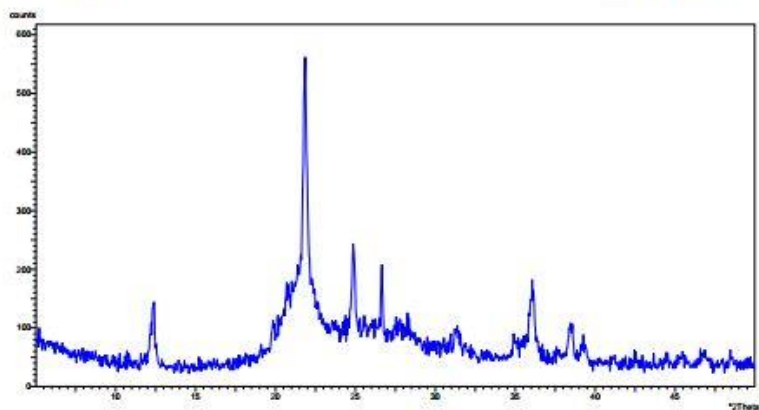
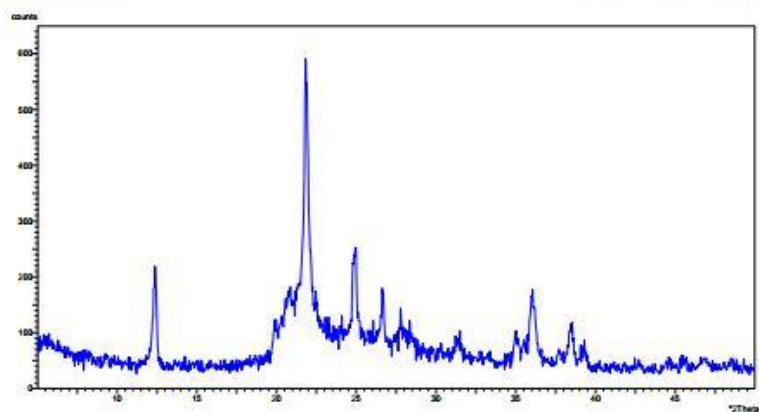
User-1
Date of Edition: 10/16/14 15:11

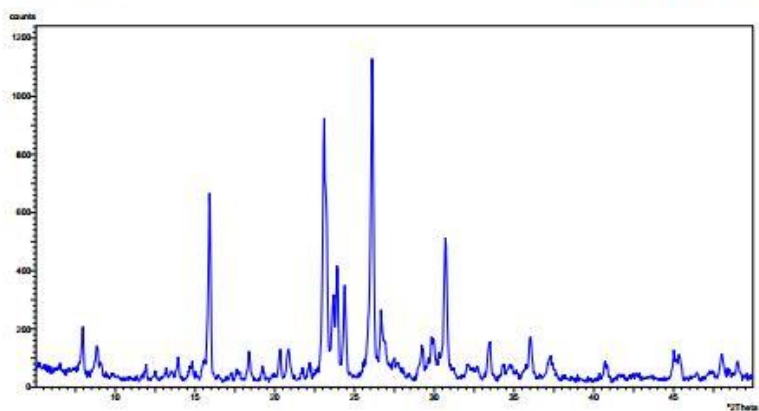
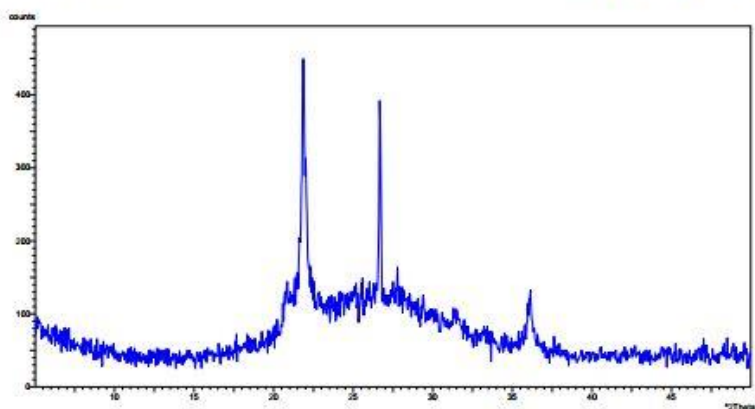


X'Pert Graphics & Identify
Graph: zsm5-75-6h

User-1
Date of Edition: 10/16/14 15:14



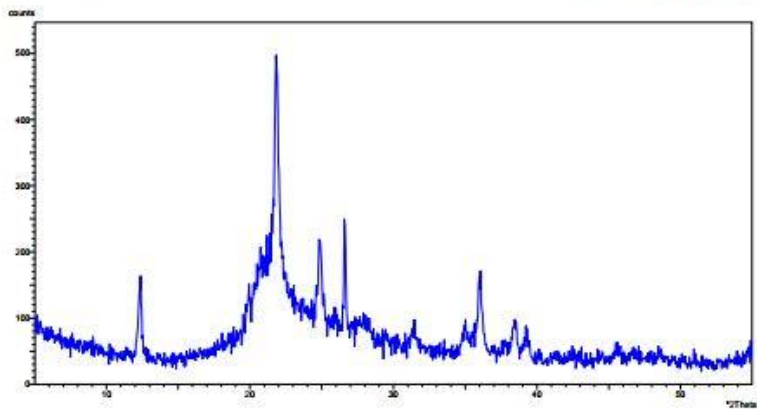




c. Komposisi molar 100 SiO₂ dengan waktu hidrotermal berturut-turut 3, 6, 9, 12, 24, dan 48 jam.

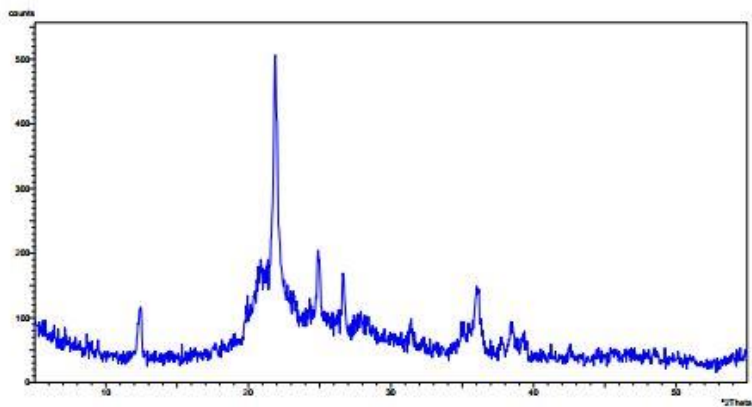
X'Pert Graphics & Identify
Graph: zsm-5-3h

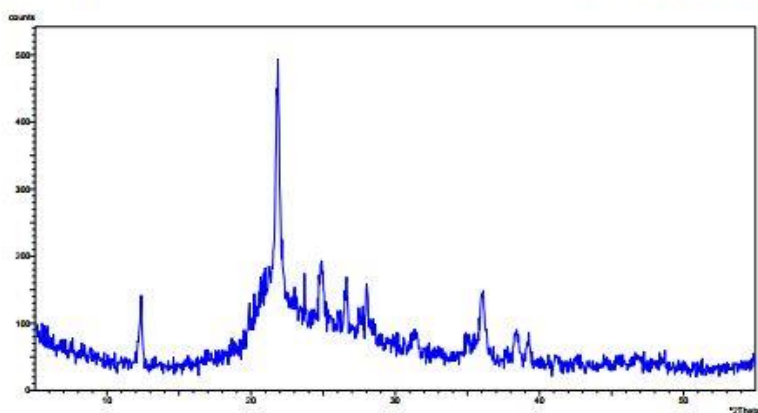
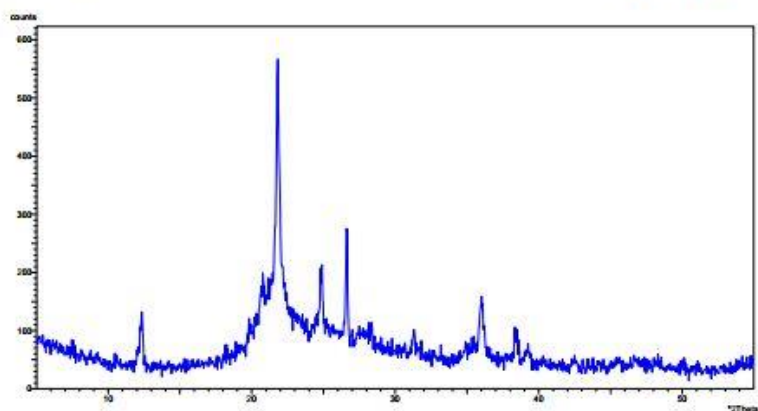
User-1
Date of Edition: 10/1/14 15:41

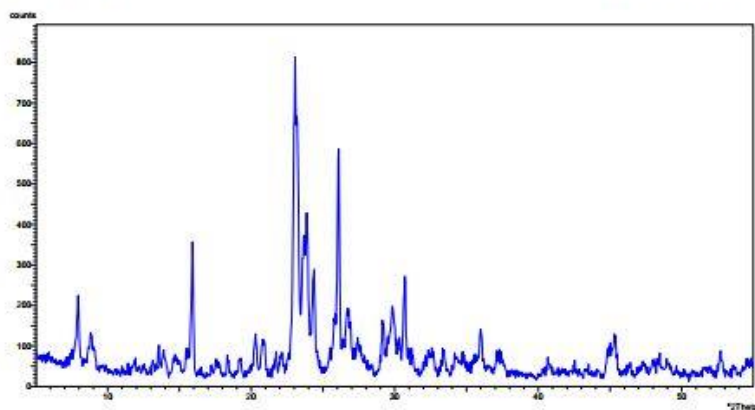
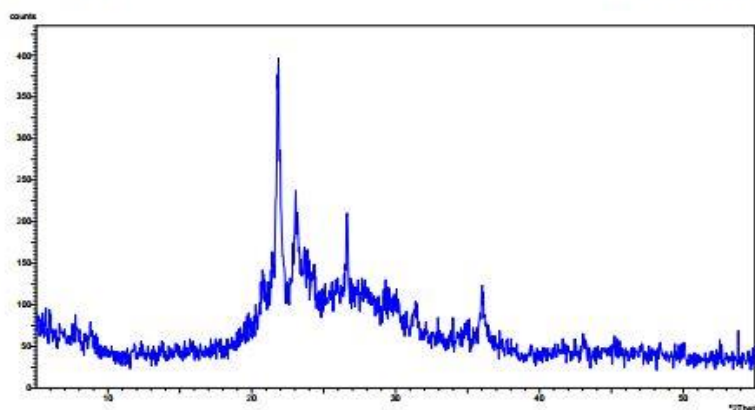


X'Pert Graphics & Identify
Graph: zsm-5-6h

User-1
Date of Edition: 10/1/14 15:42



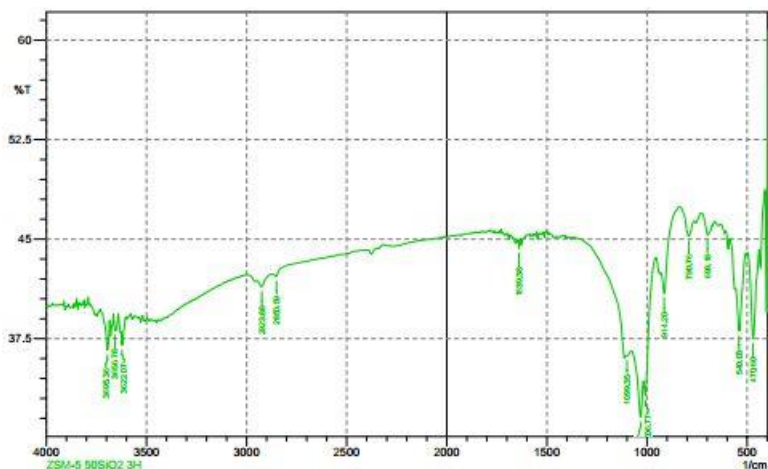




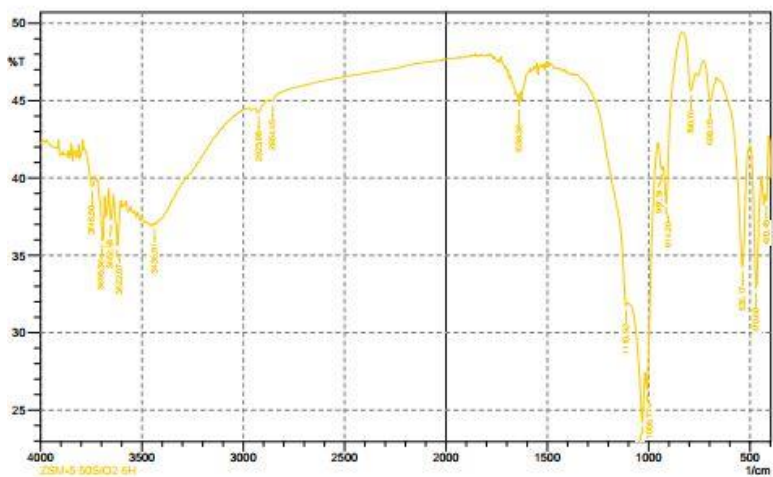
2. Data FTIR

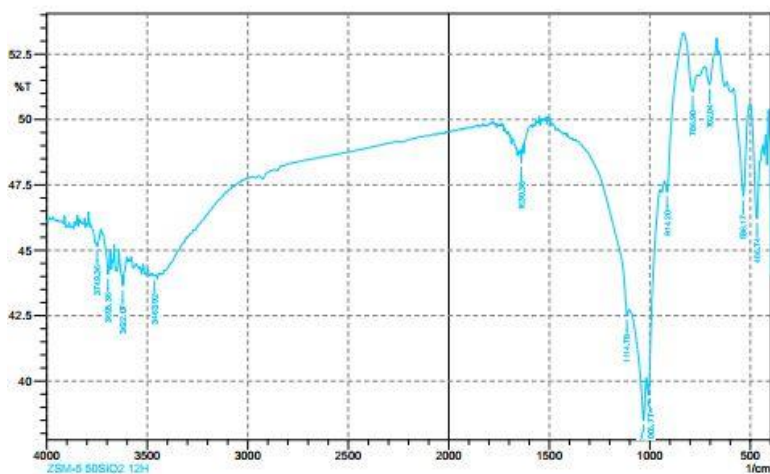
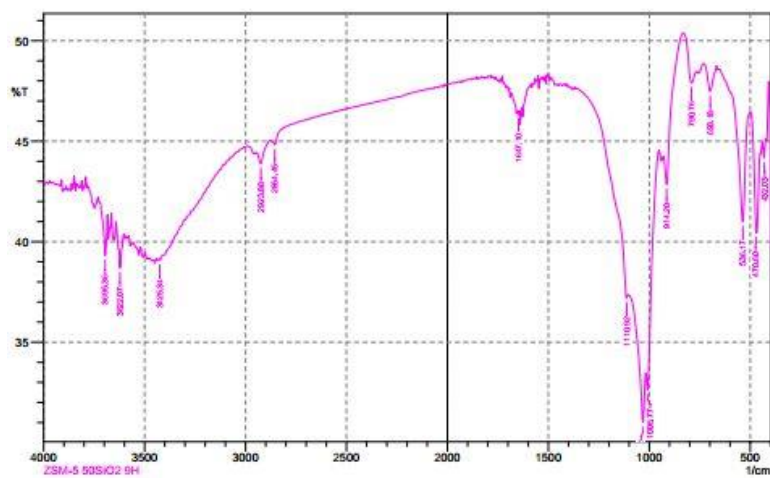
- a. Komposisi molar 50 SiO_2 dengan waktu hidrotermal berturut-turut 3, 6, 9, 12, 24, dan 48 jam.

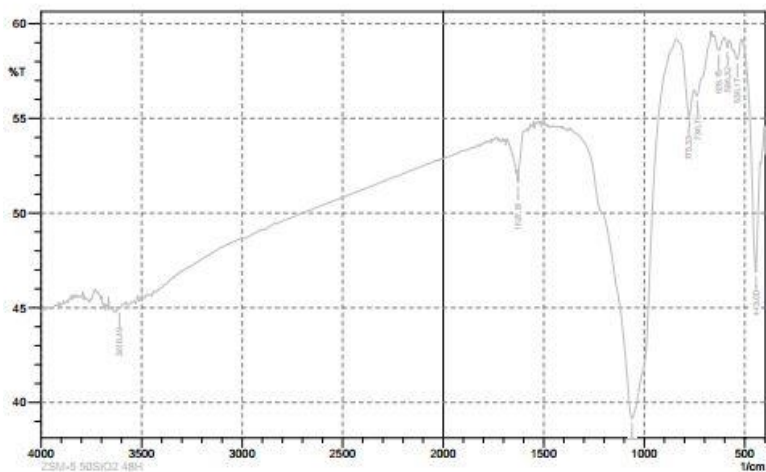
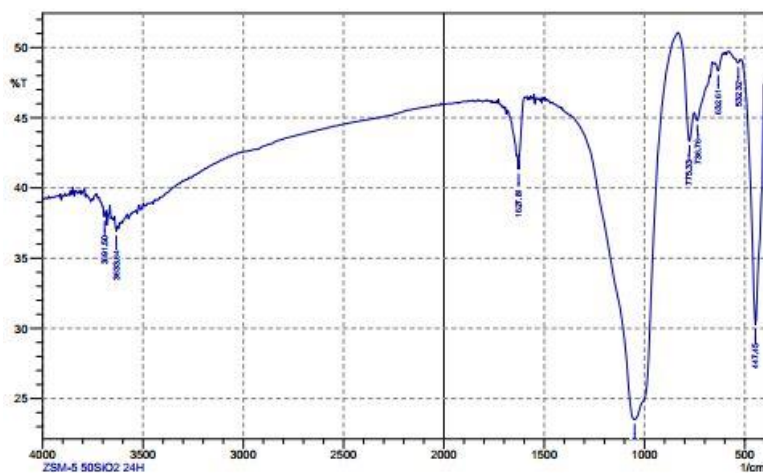
SHIMADZU



SHIMADZU

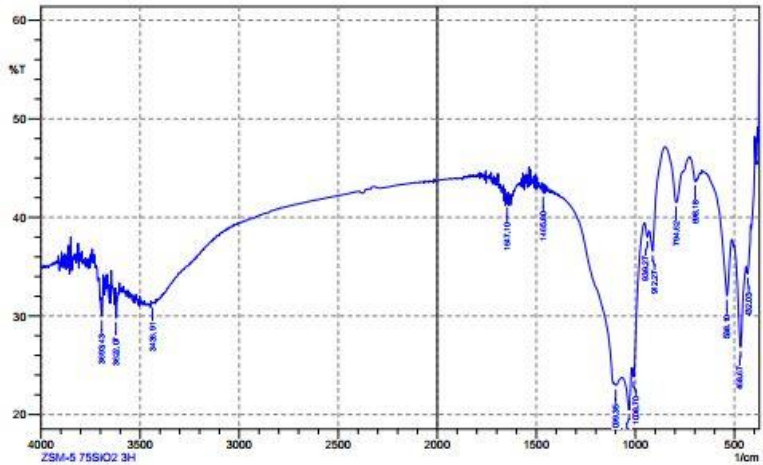




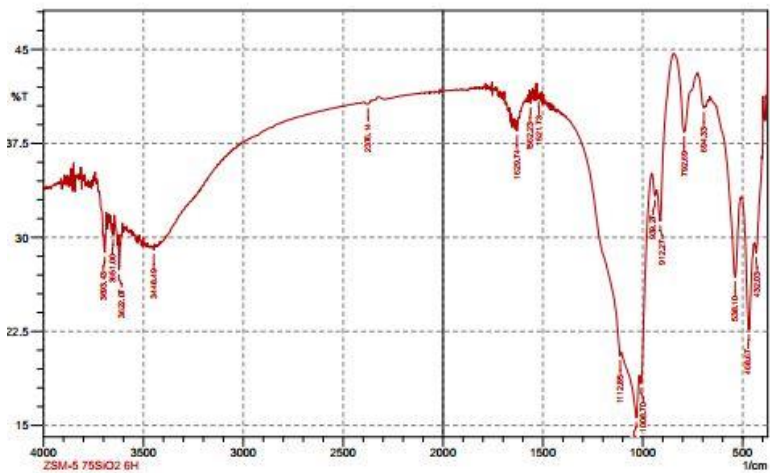


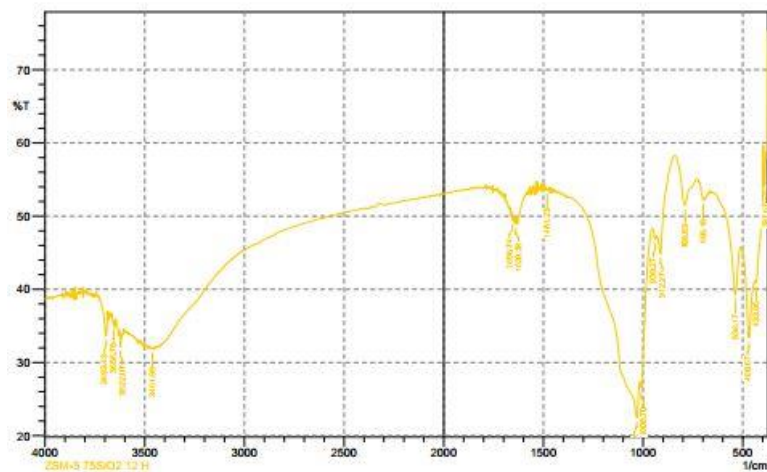
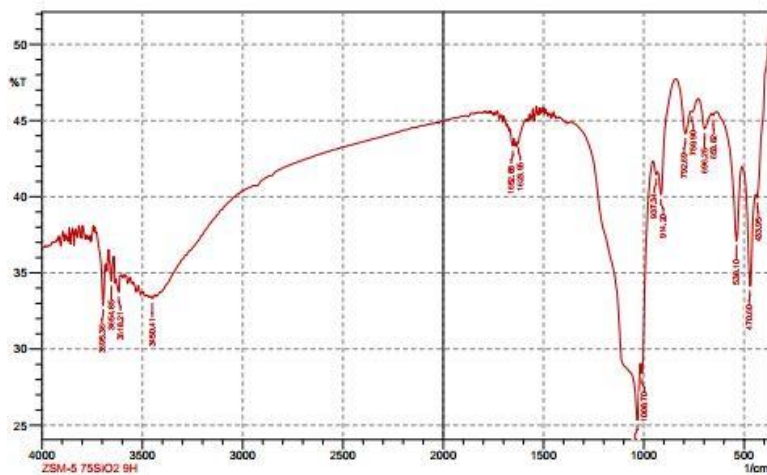
- b. Komposisi molar 75 SiO₂ dengan waktu hidrotermal berturut-turut 3, 6, 9, 12, 24, dan 48 jam.

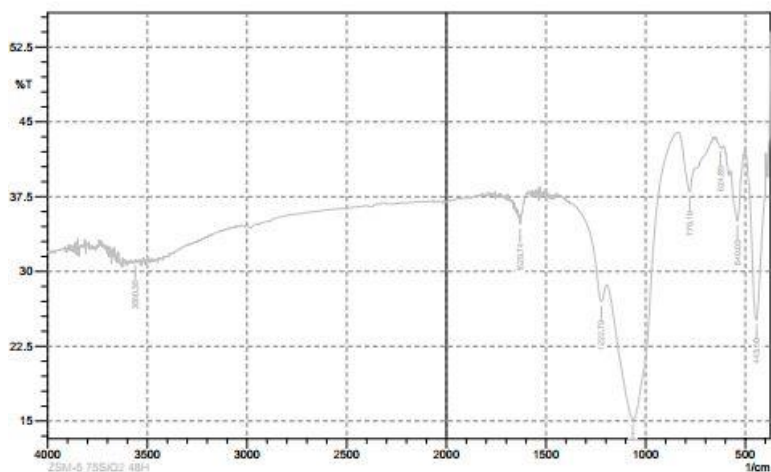
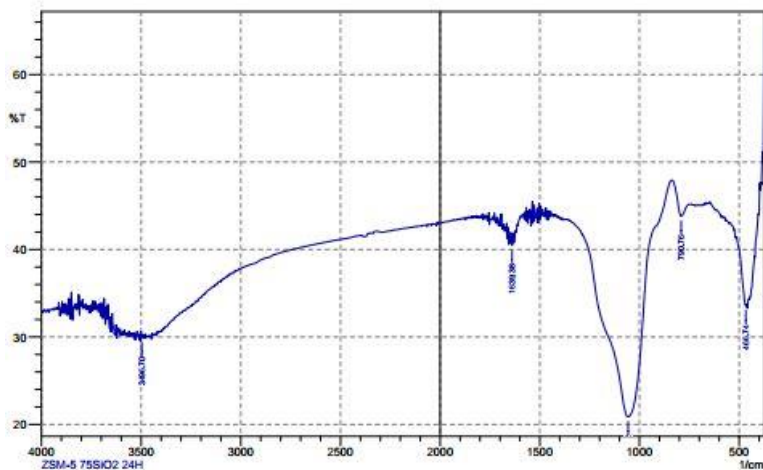
SHIMADZU



SHIMADZU

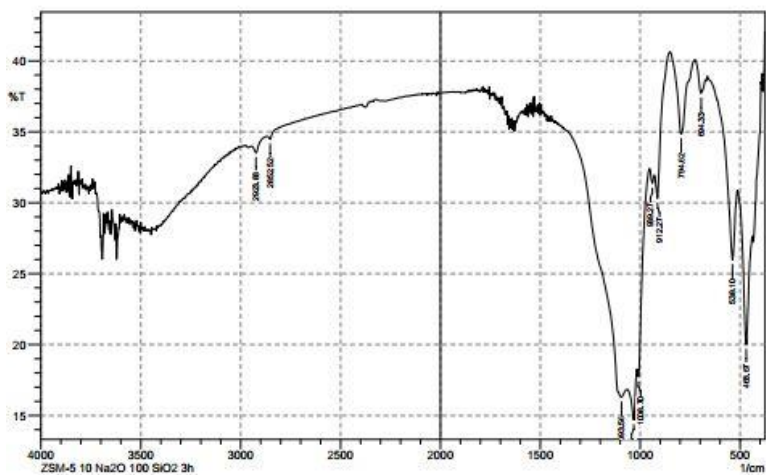




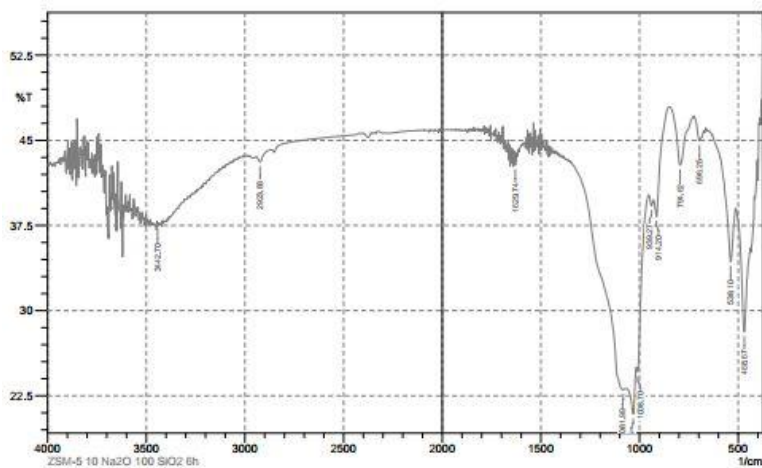


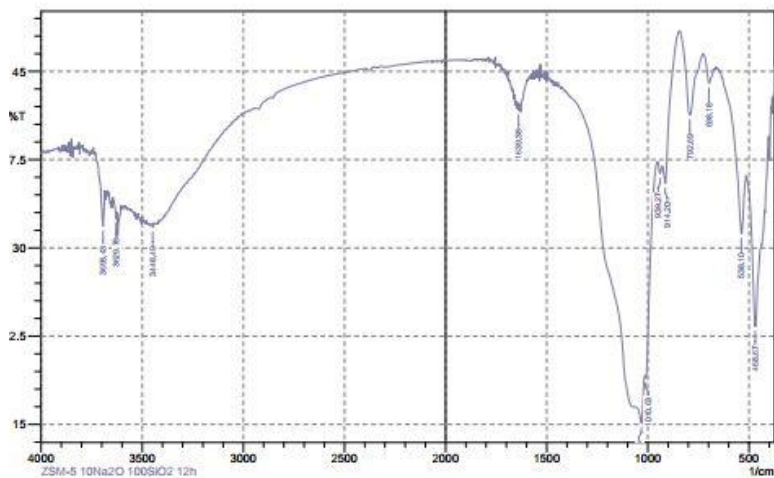
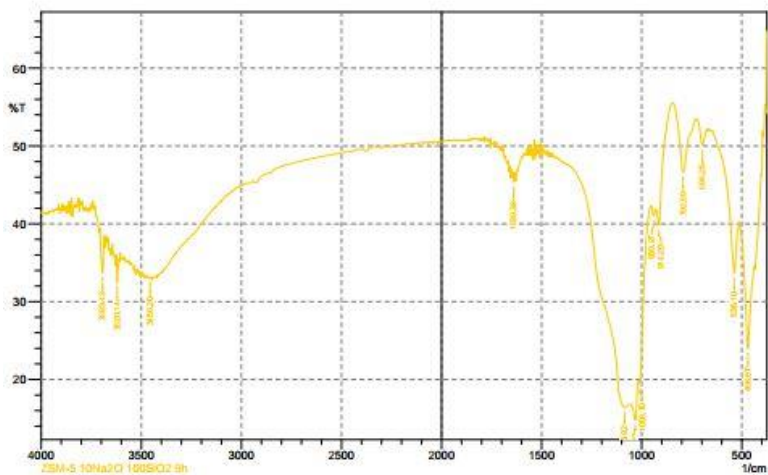
- c. Komposisi molar 100 SiO_2 dengan waktu hidrotermal berturut-turut 3, 6, 9, 12, 24, dan 48 jam.

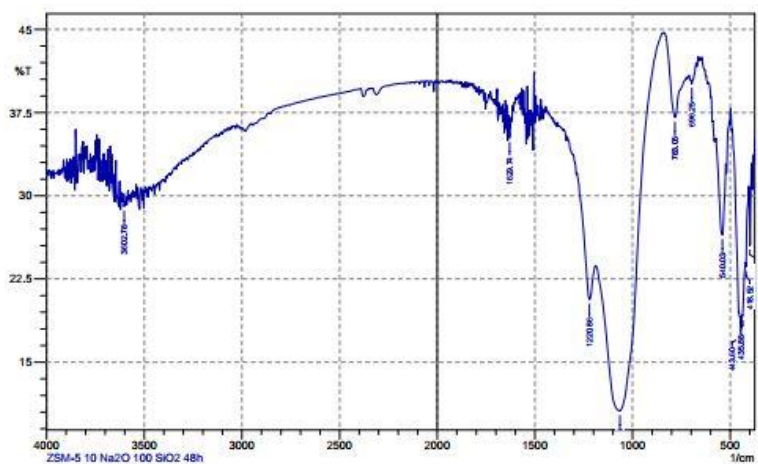
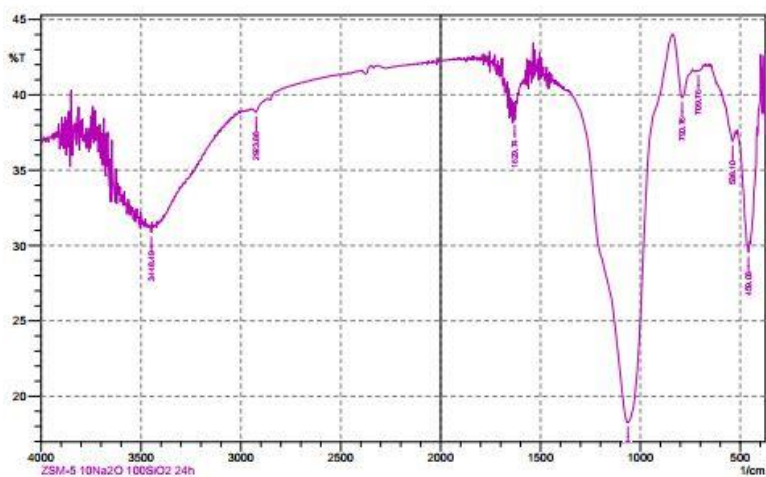
SHIMADZU



SHIMADZU







BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Zahratu Jahidah Perada Doni. Penulis dilahirkan di Surabaya, 9 Februari 1992, merupakan anak pertama dari tiga bersaudara. Pendidikan formal yang telah ditempuh oleh penulis, yaitu di TK ABA (1997-1998), SDN Margorejo I (1998-2004), SMP Negeri 13 Surabaya (2004-2007) dan SMA Negeri 9 Surabaya (2007-2010). Setelah lulus dari SMA Negeri 9 Surabaya, penulis mengikuti SNMPTN dan diterima di jurusan Kimia ITS Surabaya pada tahun 2011 serta terdaftar dengan NRP. 1411 100 101. Di Jurusan Kimia ini, Penulis mengambil bidang minat Kimia Material dan Energi dibawah bimbingan Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc. Selama kuliah, penulis pernah aktif dalam organisasi kemahasiswaan yaitu Himpunan Mahasiswa Kimia (HIMKA) sebagai staff Departemen Hubungan Luar (2012-2013) dan mengikuti beberapa pelatihan serta menjadi panitia kegiatan diberbagai kegiatan baik dalam lingkup HIMKA, BEM FMIPA dan BEM ITS. Selain itu, penulis juga pernah melakukan Kerja Praktek di PT Petronika Gresik selama 1 bulan. Semoga hasil penelitian ini dapat memberikan manfaat bagi para pembaca dan memberikan inspirasi untuk kemajuan ilmu pengetahuan, khususnya di bidang ilmu Kimia. Penulis dapat dihubungi melalui *email* peradadoni@gmail.com.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”